

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DOS MECANISMOS DE LIMPEZA POR PLASMA:
INTERAÇÃO PÓS-DESCARGA Ar-O₂ E HEXATRIACONTANO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Márcio Mafra

Orientadora: Prof^ª Ana Maria Maliska, Dr. Eng.

Co-orientador: Thierry Belmonte, Dr.

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE LIMPEZA POR PLASMA:
INTERAÇÃO PÓS-DESCARGA Ar-O₂ E HEXATRIACONTANO**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MÁRCIO MAFRA

FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 2008

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE LIMPEZA POR PLASMA:
INTERAÇÃO PÓS-DESCARGA Ar-O₂ E HEXATRIACONTANO**

MÁRCIO MAFRA

ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA MARIA MALISKA, Dr. Eng. – ORIENTADOR

THIERRY BELMONTE, Dr. – CO-ORIENTADOR

CARLOS AUGUSTO SILVA DE OLIVEIRA - COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA

CARLOS VIANA SPELLER, Dr. d'État - PRESIDENTE

HOMERO SANTIAGO MACIEL, PhD - RELATOR

MARCOS MASSI, Dr. Eng.

MILTON JOSÉ CINELLI, Dr.

ANTÔNIO ROGÉRIO DE SOUZA, Dr. d'État

*"Não atentando nós nas coisas que se vêem, mas nas que se não vêem;
porque as que se vêem são temporais, e as que se não vêem são eternas."*

Paulo de Tarso, em 2 Coríntios 4.18, ano 60 dc

Agradecimentos

Ao concluir este trabalho quero registrar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que comigo colaboraram, direta ou indiretamente.

Primeiramente agradeço a Deus, quem criou os plasmas, a Ele consagro o que compus, a Ele dou meu louvor;

Agradeço ainda:

À minha amada esposa, que não apenas me compreendeu, mas foi minha fonte de inspiração;

À minha amada filha Sophia, que com o brilho dos seu olhos me fez mais feliz cada dia;

Aos meus pais, Elias e Elza Mafra, que com muito amor sempre me incentivaram;

Às minhas irmãs e irmãos, Sandra e Vanderlei, Ezir e Daniel, que compartilharam das alegrias, e que sempre tiveram uma palavra de incentivo para os momentos difíceis.

À amada Família Cardoso, Paulo, Lurdes, Carlos, Raquel e Débora, que com tanto amor nos adotaram, e da qual agora também fazemos parte;

Aos amados Jamê e Irani, Vinci e Samia, Maurício e Sibeles que se amorosamente supriram nossa saudade;

Aos amados Saulo e Lúcia, Claudimir e Karin pelo cuidado com nossas vidas;

À Igreja em Curitiba, Florianópolis e Luxemburgo, pelo amor transbordante;

À Professora Ana Maliska por sua orientação, pelo apoio e por cada etapa que viabilizou neste trabalho;

Ao Prof. Thierry Belmonte, pelo acolhimento, por toda ajuda, por sua orientação e por todo incentivo;

Ao Prof. Argemiro, por sua amizade, apoio e ensino, que foram fundamentais para realização deste trabalho.

Ao Prof. Speller, por todo entusiasmo que me transmitiu ao longo desta jornada;

Ao Prof. Milton Cinelli e Luciano Mendes, pela ajuda nos estudos de sondas eletrostáticas;

Aos colegas de Laboratório de Materiais: Speckhahn, Juliano, Henrique, Allan, Misleine, Patrícia, Euclides, Roberto, Fabio, Cynthia, Deise e Casal Binder;

Aos colegas da Ecole des Mines de Nancy: Perito, Gerard, Francis, Gregory, Nicolas, Laure, André, Martina e Valerie;

Aos colegas do grupo de Materiais da UTFPR, Julio, Paulo, Giuseppe, Ricardo, Eduardo, Ilian, Lucio, Schiefler e Márcia;

Aos amigos Daniel Hioki e Julio pelo auxílio com as ilustrações da tese;

À UTFPR por minha liberação para realizar este estudo;

Ao Prof. Joel Muzart, que ficará para sempre em nossa memória, em nosso coração.

Ao CNPq pelo apoio financeiro a este projeto;

Ao LSGS da École des Mines de Nancy pelo acolhimento de nosso trabalho e todo apoio dispensado;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	3
1.1 Objetivo geral	6
1.2 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Introdução	8
2.2 Métodos de limpeza	13
2.2.1 Processos Físicos de Limpeza	15
2.2.1.a. Limpeza por projeção de líquidos e partículas	15
2.2.1.b. Limpeza por ultra-som	16
2.2.1.c. Limpeza por aquecimento	17
2.2.1.d. Limpeza a vácuo	17
2.2.1.e. Limpeza eletrolítica	17
2.2.2. Processos físico-químicos	18
2.2.2.a Limpeza em meio aquoso	18
2.2.2.b. Limpeza em meio semi-aquoso	20
2.2.2.c. Limpeza em meio não aquoso	21
2.2.3. Processos alternativos de limpeza	22
2.2.3.a. Limpeza com agrossolventes	23
2.2.3.b. Limpeza com fluidos supercríticos	23
2.2.3.c. Limpeza a Laser	24
2.2.3.d. Limpeza por plasma	25
2.3 A tecnologia de plasma aplicada à limpeza	25
2.3.1 Apresentação	25
2.3.2 O Estado da Arte	29
2.3.2.a. Limpeza por plasma à baixa pressão	29
2.3.2.b. Limpeza em plasma a pressão atmosférica	37
2.3.3 Vantagens e desvantagens dos atuais processos de limpeza por plasma	39
2.4 Estudo dos mecanismos de limpeza por plasma	42
2.4.1 Interação Plasma-Molécula orgânica – Outros parâmetros de Influência	47
2.4.1.a. Bombardeamento	48
2.4.1.b. Temperatura	50
2.4.2 Estudos de limpeza em pós-descarga	51
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Materiais	54
3.2 Meio de tratamento	56
3.3 Montagem experimental	56

3.4	Preparação das amostras	59
3.5	Estudo da cinética de tratamento	60
3.6	Estudo da pós-descarga Ar-O₂	61
3.6.1.	Espectroscopia de absorção de infravermelho	61
3.6.2.	Espectroscopia de emissão óptica	63
3.6.3.	Titulação por NO	66
3.6.4.	Espectroscopia por absorção de ultravioleta	67
3.7	Análise química do material processado	69
3.7.1.	Análise da composição química	70
3.7.2.	Cromatografia de permeação em gel	70
3.8	Tratamento do HTC na pós-descarga de um plasma pulsado	71
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES		72
4.1	Resultados Preliminares	72
4.2	Estudos da cinética reacional	75
4.2.1	Temperatura da amostra e da fase gasosa	75
4.2.2	Transformações do HTC	81
	<i>Primeiro Estágio</i>	82
	<i>Segundo Estágio</i>	83
	<i>Terceiro Estágio</i>	84
4.3	Análises de composição química	89
4.4	Análises por cromatografia de permeação em gel	93
4.5	Análise dos produtos da transformação do HTC em fase gasosa	99
4.5.1	Espectroscopia de absorção de infravermelho	99
4.6	Determinação da concentração das espécies ativas	102
4.6.1	Titulação por NO	104
4.6.2	Espectroscopia por absorção de UV	106
4.6.3	Metaestáveis do oxigênio molecular	108
4.7	Reações químicas entre o HTC e a pós-descarga Ar-O₂	115
4.8	Tratamento do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado	122
CAPÍTULO 5 – SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES		126
Sugestões		131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		132
ANEXO I - TITULAÇÃO POR NO		138

Lista de Figuras

- Figura 2.1 Representação esquemática do estado possível de uma superfície metálica, adaptado de [3].
- Figura 2.2 Fluxograma simplificado de preparação de uma peça, situando a limpeza como etapa do processo.
- Figura 3.1 Montagem experimental para tratamento das amostras em pós-descarga. Detalhe: porta-amostras em teflon.
- Figura 3.2 Fotografia do porta-amostras em pós-descarga de Ar-N₂ para avaliação das condições de escoamento.
- Figura 3.3 Representação esquemática da modificação experimental durante as medidas de espectroscopia de absorção de infravermelho in situ.
- Figura 3.4 Emissões das espécies do oxigênio observadas na pós-descarga. (a) Herzberg II, (b) Green airglow e (c) Atmospheric A-band.
- Figura 3.5 Representação esquemática de uma curva de titulação
- Figura 3.6 Representação esquemática da montagem experimental para dosagem de ozônio por absorção de UV.
- Figura 3.7 (a) Curva de transmissão do filtro óptico utilizado na medida de absorção de UV; (b) Banda de Hartley do ozônio, seção de choque entre 200 e 300 nm, adaptada de [78].
- Figura 4.1. Amostra de HTC parcialmente fundida durante o tratamento em pós-descarga de Ar-O₂. A interface entre as regiões fundida e não fundida é destacada pela linha tracejada.
- Figura 4.2. Taxas de Variação de massa das amostras de HTC (porta amostra grande) processadas em pós-descarga Ar-O₂. (a) Tempo de tratamento t=60 min; (b) Amostras expostas à pós-descarga até o início da fusão. O tempo de duração de cada tratamento é indicado acima do ponto experimental.
- Figura 4.3. Evolução da temperatura da amostra ao longo do ensaio, medida através de termopar em contato direto com o HTC. t=0 é o início do tratamento, definido pela remoção da tampa de teflon e conseqüente exposição da amostra à pós-descarga. Duas situações são apresentadas: uma iniciando o ensaio a 313 K e outra a 333 K. Três diferentes estágios são observados e discutidos na seqüência do texto.

- Figura 4.4. Espectro da banda atmosférica do oxigênio ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$). Em preto está o espectro experimental, e em vermelho o espectro simulado. No detalhe é destacada a linha do argônio a 763,5 nm que coincide com a transição $J'=10$ do ramo P_Q da banda atmosférica.
- Figura 4.5. Evolução temporal da temperatura do gás com e sem amostra de HTC no reator de pós-descarga. Nestas medidas apenas, $t=0$ corresponde à ignição do plasma e não a remoção da tampa de teflon, que não foi usada como nas demais medidas.
- Figura 4.6. Evolução da intensidade da banda atmosférica do oxigênio a 760 nm e da temperatura da amostra. Os primeiros 10 minutos aparecem destacados em outra escala, onde é apresentada a evolução da mesma emissão, com e sem amostra.
- Figura 4.7. Evolução da TVM das amostras durante o tratamento do HTC em função do tempo, a duas temperaturas iniciais. Três diferentes estágios observados no processamento são destacados em cada condição.
- Figura 4.8. Representação esquemática das etapas observadas durante o tratamento do HTC em pós-descarga de Ar-O₂. Nas fotos algumas bolhas ou conjuntos delas são destacados por círculos pontilhados. Linhas contínuas mostram o contorno da fase exposta na superfície. Os tempos indicados correspondem aproximadamente aos do ensaio com $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$.
- Figura 4.9. Evolução da TVM das amostras durante o tratamento do HTC em função do tempo, em três diferentes potências de microondas. A temperatura inicial nas três evoluções é $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$.
- Figura 4.10. Evolução temporal da temperatura das amostras a 60 W, 100 W e 140 W.
- Figura 4.11. Evolução da composição da amostra, através das massas de carbono, oxigênio e hidrogênio nas amostras.
- Figura 4.12. Estimativa da evolução do número médio de átomos de oxigênio e hidrogênio numa molécula de HTC transformada pela adição de oxigênio e perda de hidrogênio.
- Figura 4.13. Evolução dos teores, em peso %, de carbono, oxigênio e hidrogênio nas amostras, em função da profundidade. Tempo de tratamento: 12 minutos. $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$.
- Figura 4.14. Intensidade dos picos determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (SEC) em função do volume de exclusão. Para clareza da representação apenas 4 tempos de tratamento são representados neste gráfico.
- Figura 4.15. Evolução das cadeias carbônicas detectadas nas análises de SEC. (a) $C_{37.5}$, C_{72} ,

C_{105} , C_{141} e C_{263} . (b) $C_{6,7}$. $T_{\text{início}}=333$ K.

- Figura 4.16. Evolução dos picos normalizados da intensidade das cadeias carbônicas detectadas por SEC em função da profundidade. A normalização é feita com relação a intensidade do pico na amostra analisada na profundidade total. $T_{\text{início}} = 333$ K, Tempo de tratamento: 12 minutos. Para tornar o gráfico mais compreensível as barras de erro são apresentadas em apenas uma curva.
- Figura 4.17. Intensidade de várias cadeias carbônicas detectada pela análise de SEC com UV, em amostras com diferentes tempos de tratamento, com $T_{\text{início}} = 333$ K. A evolução temporal destas cadeias não é reprodutível, dada sua volatilidade.
- Figura 4.18. (a) Espectro de absorção de infravermelho do tratamento do HTC em pós-descarga Ar- O_2 , adquirido a 40 segundos do início do tratamento. (b) Detalhe das vibrações esqueléticas em 4 momentos do tratamento.
- Figura 4.19. Evolução do número de onda correspondente ao máximo do pico de 963 cm^{-1} a $t=0$. Este pico foi utilizado como parâmetro na análise do deslocamento das vibrações esqueléticas do HTC no espectro de absorção.
- Figura 4.20. Curva de calibração do procedimento de titulação por NO.
- Figura 4.21. Dados experimentais da titulação por NO da pós-descarga Ar- O_2 em diferentes pressões.
- Figura 4.22. Valores da taxa de dissociação do O_2 e da concentração de oxigênio atômico, obtidos por titulação por NO, a diferentes pressões.
- Figura 4.23. Dosagem de ozônio em função da pressão na pós-descarga. No detalhe a região do primeiro máximo de concentração de ozônio é apresentada noutra escala.
- Figura 4.24. Intensidade da transição a 762 nm da banda atmosférica do oxigênio, O_2 ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$), em função da distância na pós-descarga. Os pontos representam os dados experimentais e a linhas simulam o comportamento teórico.
- Figura 4.25. Esquema recapitulativo dos diversos mecanismos reacionais apresentados. Adaptado de [3].
- Figura 4.26. Evolução da perda de massa do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado de Ar- O_2 .
- Figura 4.27. Evolução da taxa de variação de massa do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado de Ar- O_2 a diferentes temperaturas.

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Componentes de um óleo lubrificante. Adaptado de [5].

Tabela 2.2 - Classificação dos processos de limpeza

Tabela 2.3 - Trabalhos de limpeza por plasma em diferentes configurações

Tabela 2.4 - Gases usados na limpeza por plasma. Adaptado de [6]

Tabela 2.5 - Comparação das taxas de gravura do hexatriacontano em diferentes trabalhos.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas do hexatriacontano

Tabela 3.2 - Composição dos gases usados nos tratamentos por plasma

Tabela 4.1 – Evolução temporal dos picos das vibrações esqueléticas do HTC

Tabela 4.2. Constantes de reação dos processos do sistema O_2 ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$)

Tabela 4.3. Reações possíveis do HTC com a atmosfera na pós-descarga após a formação do radical alquila.

RESUMO

Na indústria metal-mecânica é frequente o emprego de tratamentos superficiais como forma de beneficiamento de peças e componentes mecânicos cujas solicitações estejam relacionadas com a superfície. A realização de tratamentos termoquímicos, a aplicação de filmes e mesmo a pintura podem ser comprometidas se contaminantes orgânicos estiverem presentes na superfície a ser tratada. Por esta razão a etapa de tratamento superficial deve ser precedida por processos de limpeza. No entanto, os processos de limpeza mais eficientes são baseados na utilização de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, algumas delas já sob restrição normativa, como os clorofluorcarbonos. Dentre os meios alternativos de limpeza estão os plasmas, que aliam elevada reatividade química e baixo custo operacional em processos de impacto ambiental reduzido. Por este motivo alguns trabalhos têm surgido e apresentado a viabilidade da limpeza por plasma, sendo que em alguns casos estes processos já se encontram implementados industrialmente. Todavia, pouco se sabe a cerca dos mecanismos de limpeza por plasma, o que dificulta uma utilização mais ampla desta tecnologia. A região da descarga tem uma elevada complexidade reacional, pois somam-se efeitos de bombardeio e radiação aos fenômenos físico-químicos realizados pelas espécies ativas criadas no plasma. Por esta razão, no presente trabalho estudou-se a interação de uma pós-descarga microondas de Ar-O₂ com o hexatriacontano. Nesta região foi possível estudar o papel das espécies neutras e excitadas na remoção de substâncias orgânicas. Os resultados obtidos indicam que o fluxo térmico entregue em reações superficiais que faz com que as temperaturas da amostra e da fase gasosa variem de maneira incontrolável ao longo do tratamento. Foi observado que os caminhos de reação tem elevada dependência da temperatura da amostra, e que o valor inicial desta temperatura e as concentrações de oxigênio atômico e molecular são os parâmetros chaves para controle do processo. Ao final foi testada a hipótese de pulsar o plasma como forma de controle de temperatura da amostra. Este procedimento mostrou-se efetivo e assim pode-se realizar a gravura do hexatriacontano com controle da taxa de remoção e evitando a funcionalização da molécula orgânica.

Palavras-chaves: Limpeza por plasma, pós-descarga Ar-O₂, hexatriacontano, mecanismos de interação.

ABSTRACT

In mechanical industry it is very often to use superficial treatments for processing parts which are designed with different superficial requirements. Thermo chemical treatments, coatings and even painting can be affected by the presence of organic contaminants on the surface of the parts to be treated. That is the reason why superficial treatments must be preceded by a carefully cleaning process. However, most efficient cleaning processes are based on the use of environmental toxics substances. Some of them are even already restricted by environmental standards, as the Chlorofluorocarbons. Plasmas combine high chemical reactivity to low operational cost and can be mentioned as an alternative cleaning method. For this reason works have been presented the viability of plasma cleaning process. In some of these cases industrial applications of plasma cleaning are already working. Nevertheless not much is known about the mechanisms concerning plasma cleaning, and it still limits spreading this technology. In the region of the discharge effects of impingement and radiation are mixed with physical chemistry phenomena related to active species generated by plasma, so plasma reactional complexity is considerably high. For this reason in this work it was studied interaction between an Ar-O₂ microwave post-discharge and hexatriacontane samples. In post-discharge it was possible to observe the role played by neutral and excited species on removal of organic substances. Results showed that thermal flow input in superficial reactions produces uncontrollable variation of sample and gas phase during the treatment. It was observed that reaction paths are highly dependent of sample temperature, and also that initial temperature and molecular and atomic oxygen concentrations are the key parameters to process control. Finally it was tested plasma pulsing as a method to control sample temperature. This procedure has shown effectiveness, and so it is possible to etch hexatriacontano controlling removing rate and avoiding the functionalization of the organic molecule.

Keywords: Plasma cleaning, Ar-O₂ afterglow, hexatriacontane, interaction mechanisms.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A engenharia de superfícies busca através de modificações das propriedades superficiais dos materiais melhorar o desempenho de componentes mecânicos cujas solicitações de resistência sejam influenciadas por esta região de peça. Os modos de falha por desgaste, corrosão e fadiga tem relação direta com o estado superficial e portanto são necessários tratamentos para adequar as propriedades da superfície. Muitos anos antes de ser cunhado este termo, o homem já havia descoberto a possibilidade de melhorar a qualidade e/ou durabilidade dos artigos por ele confeccionados através da promoção de ciclos térmicos e de reações químicas adequadas entre a peça e alguns elementos. A este conjunto de possibilidades dá-se o nome de tratamentos térmicos e termoquímicos, que assim entendidos combinam variações de temperatura e composição química de atmosfera, para promover modificações estruturais do material tratado com vistas à adequação de suas propriedades.

Com o desenvolvimento tecnológico, não apenas os meios sólidos e/ou líquidos foram utilizados, mas também os gases. Estes últimos mostraram grandes benefícios por propiciarem tratamentos menos poluentes, em temperaturas mais amenas em espaços de tempo mais curtos. A preocupação com o tempo e, sobretudo, temperatura de tratamento é justificado pelo fato que aportes térmicos muito elevados podem comprometer o controle geométrico e dimensional de componentes metálicos. Avançando mais alguns anos na história, até a segunda metade do século passado, surgiu uma nova classe de tratamento, os tratamentos por plasma. Nestes tratamentos o meio no qual a peça é imersa é um gás parcialmente ionizado, o plasma. As características deste meio de tratamento favorecem reações físico-químicas entre o substrato e a atmosfera. Desta forma parte do atrativo desta classe de tratamento vem da possibilidade de realizar ciclos térmicos ainda mais rápidos e em temperaturas mais baixas. Outra característica

comum aos tratamentos por plasma é o baixo impacto ambiental destas tecnologias, posicionando-os como resposta às exigências normativas cada vez mais rigorosas.

Além dos tratamentos termoquímicos, outros processos foram desenvolvidos com vistas à proteção de superfícies. Entre as alternativas podemos citar as técnicas de galvanoplastia, revestimentos diversos e até mesmo a pintura.

A execução desta proteção pode, no entanto, ser dificultada ou mesmo inviabilizada se contaminantes estão presentes na superfície. Estes contaminantes normalmente são inerentes ao processo de fabricação. Podem ter diversas origens mas são, sobretudo, resíduos de óleos, fluidos de corte e líquidos refrigerantes. Tais substâncias para serem eficientes em suas funções, necessitam aderir bem à superfície. Portanto, a limpeza de uma superfície assim contaminada torna-se difícil, o que motiva o desenvolvimento de técnicas de limpeza cada vez mais eficientes.

Os processos e produtos de limpeza mais comumente empregados apresentam problemas de ordem ambiental, como é o caso do uso de alguns solventes como os clorofluorcarbonos (CFC). Como via alternativa de limpeza também apresenta-se os plasmas, que associam sua elevada reatividade química e baixo custo operacional, a um baixo impacto ambiental. Por este motivo, trabalhos têm surgido e apresentado a viabilidade da limpeza por plasma, sendo que em alguns casos estes processos já se encontram implementados industrialmente. No entanto, esta aplicação apresenta restrições, pois há muito por se compreender em relação aos mecanismos de remoção de contaminantes orgânicos por um plasma. Em decorrência disto, uma das dificuldades práticas na implementação do processo de limpeza por plasma é a chamada “passivação” da superfície. Este fenômeno se dá pela formação de um filme polimérico na superfície, como resultado da reticulação e da funcionalização dos contaminantes. Este estado superficial compromete a eficiência dos tratamentos de superfície posteriores.

No presente trabalho foi estudada a remoção de contaminantes orgânicos depositados sobre superfícies metálicas, não pelo desenvolvimento tecnológico de um processo específico, mas pelo estudo dos mecanismos de interação das espécies ativas criadas no plasma com uma molécula orgânica. Este estudo foi, na realidade, desenvolvido através de experimentos em uma pós-descarga microondas Ar-O₂ em fluxo. A região da pós-descarga é de grande interesse para estudos fundamentais, como o do presente trabalho. Uma vez que nesta região não há espécies carregadas, os caminhos de reação são simplificados, se comparados à descarga. Desta forma pode-se compreender o papel das espécies neutras e excitadas na interação com a superfície.

Para realização deste trabalho foi estudada a interação de uma molécula orgânica padrão, representando o contaminante orgânico e uma pós-descarga microondas de argônio e oxigênio como meio de tratamento. A molécula escolhida para o tratamento foi o hexatriacontano, um alcano de cadeia linear com 36 carbonos. A simplicidade estrutural desta substância permite que as modificações sofridas durante o tratamento sejam detectadas com maior confiabilidade. Por outro lado esta cadeia, composta exclusivamente por ligações do tipo C-C e C-H, representa adequadamente boa parte dos contaminantes orgânicos de origem parafínica.

A contribuição deste trabalho é uma melhor compreensão fenomenológica da limpeza por plasma. Através de técnicas de diagnóstico da pós-descarga e da análise do material tratado foi possível descrever mecanismos atuantes na interação do plasma com uma molécula orgânica. A modificação proposta no controle do processo, alterando o aporte de energia de contínuo para pulsado, inibiu a série de transformações da molécula orgânica que conduzem à passivação.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a descrição de mecanismos de limpeza por plasma, pelo estudo da interação de uma pós-descarga Ar-O₂ com amostras de hexatriacontano. Pretende-se descrever os caminhos de reação que levam tanto à limpeza quanto à passivação da superfície, bem como a forma de evitar esta última.

1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral será necessário:

- Realizar o estudo cinético da interação da pós-descarga Ar-O₂ com o hexatriacontano, verificando as taxas de variação de massa da amostra e sua relação com os parâmetros do tratamento;
- Utilizar métodos de diagnóstico da fase gasosa para identificação e quantificação das espécies presentes no tratamento;
- Utilizar técnicas de análise química e estrutural do material tratado como forma de acompanhamento das transformações sofridas pelo hexatriacontano em sua exposição à pós-descarga;
- Identificar o(s) parâmetro(s) chave(s) da interação da pós-descarga com a amostra e agir sobre ele(s) com vistas ao controle de processo.

No capítulo seguinte será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a limpeza de superfícies metálicas, onde são apresentados as diversas formas de limpeza, desde métodos tradicionais até as alternativas mais recentes. De acordo com o tema do presente trabalho, o foco

deste capítulo está na limpeza por plasma. Além do estado da arte são apresentados parâmetros de influência nestes processos, e a compreensão atual sobre os mecanismos de limpeza por plasma.

No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos empregados para realização desta pesquisa. As características da montagem experimental e da molécula orgânica padrão utilizada nos experimentos são apresentadas. Também são descritas cada uma das técnicas de diagnóstico da pós-descarga e das amostras processadas no presente trabalho.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios, e a discussão destes resultados. Os resultados obtidos pelas técnicas de análise do material processado são confrontados com os resultados dos diagnósticos da pós-descarga, com objetivo de compreender as transformações sofridas pelo hexatriacontano durante sua exposição à pós-descarga Ar-O₂. Ao final são apresentados e discutidos os resultados de experimentos realizados na mesma montagem experimental, mas com plasma pulsado.

Por fim são apresentadas as conclusões deste trabalho, que contribuiu para compreensão dos mecanismos de limpeza por plasma.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Fabricar um componente é muito mais que atribuir geometria e dimensões a uma quantidade de material, trata-se de conceber um elemento que tenha desempenho adequado nas funções planejadas em seu projeto. Parte desta adequação ocorre na superfície do componente, que é o local onde ocorrem os fenômenos de desgaste e corrosão. É também na superfície que se inicia o processo de fadiga. Juntos, estes três modos de falha são responsáveis por grande parte dos defeitos apresentados por componentes mecânicos, e é justamente neste contexto que as tecnologias de superfície são inseridas.

Um problema comum às técnicas de tratamento de superfícies é a sua sensibilidade à contaminação. É do conhecimento industrial que a limpeza de peças após a usinagem é determinante na qualidade e no tempo de vida dos produtos acabados que são submetidos a tratamentos de superfície [1]. Portanto, as etapas de limpeza e de preparação das peças a serem processadas devem ser bastante cuidadosas.

Para compreender este problema é necessário analisar qual é o estado da superfície de um material. Em um material metálico podem-se encontrar diversas camadas junto à superfície. A espessura, as características físico-químicas e até mesmo a existência ou não de cada uma delas é resultado dos vários processos de transformação aos quais o material foi submetido.

Partindo-se de uma região interna e não alterada do material até sua superfície pode-se encontrar sucessivamente [2]:

- Uma camada alterada fisicamente por deformação, resultado de processos de conformação, como a laminação ou a trefilação, ou de processos de corte,

como a usinagem. Esta camada pode ainda ter sido ainda enriquecida por alguma espécie química, recebendo neste caso o nome de camada de difusão.

- Uma camada de reação, que sofreu transformações químicas como a conversão do metal em óxidos, nitretos, sulfetos, etc. A camada de óxidos é inevitável para a maioria dos metais. Ainda que algumas ligas sejam mais resistentes à sua formação, o contato com o ar atmosférico pode gerar uma camada oxidada, ligada ao substrato, com espessuras desde alguns nanômetros até vários microns.
- Uma camada de contaminação, constituída, geralmente, por resíduos de substâncias orgânicas tais como graxas, óleos, fluidos de corte, lubrificantes, constituintes de impressões digitais, etc. Pode ainda conter partículas isoladas, como poeira, inclusões de carbeto e/ou nitreto, de acordo com o ferramental utilizado, etc. Estes contaminantes são fracamente ligados à superfície. Também pertencem à camada de contaminação os filmes químicos ou fisicamente absorvidos, que tem origem na exposição da superfície à atmosfera. Por exemplo, enquanto o oxigênio do ar pode formar camadas oxidadas, a umidade do ar possibilita o surgimento de hidróxidos metálicos na superfície. A aderência à superfície dos compostos assim formados varia de acordo com a natureza e as características de cada um deles e do substrato.

A Figura 2.1 apresenta, de maneira esquemática, a superfície de um material metálico segundo a divisão de camadas anteriormente descrita. Naturalmente esta é uma notação simplificada da superfície, pois essas camadas nem sempre são claramente delimitadas, e desde

sua existência, sua extensão e seus aspectos estruturais variam de material a material, de processo a processo.

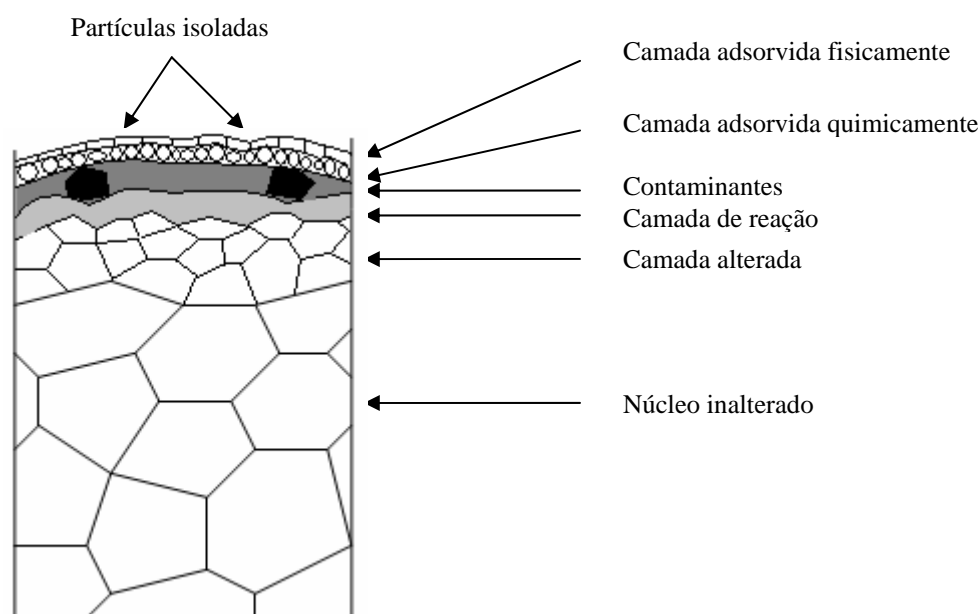


Figura 2.1 - Representação esquemática do estado possível de uma superfície metálica, adaptado de [3].

Como exposto na figura 2.1, a noção metalúrgica de *superfície* diz respeito a um volume de material, diferentemente do significado matemático deste termo. No presente trabalho a palavra superfície carregará consigo a consideração destes aspectos microestruturais. Em havendo necessidade de referir-se à camada mais externa da superfície far-se-á a devida distinção no próprio texto.

O foco do presente trabalho é a compreensão dos mecanismos de remoção dos contaminantes orgânicos em uma superfície, usando-se como meio de limpeza uma pós-descarga de argônio e oxigênio. A importância do estudo vem do fato que esta camada de contaminantes,

que pode ter efeito nocivo sobre os tratamentos de superfície, nem sempre é facilmente removida. Processos como a pintura, tratamentos termoquímicos e aplicação de revestimentos, por vezes têm sua eficiência limitada e até tornam-se inviáveis quando substâncias indesejadas estão contidas na superfície a ser tratada.

O quadro da Figura 2.2 situa o processo de limpeza no contexto da fabricação de um componente metálico. O emprego de um tratamento efetivo para remoção de contaminantes de natureza orgânica tem papel chave na etapa seguinte, de tratamento superficial, e se reflete no desempenho do produto final, como sugerem Ames e Chelli [4].

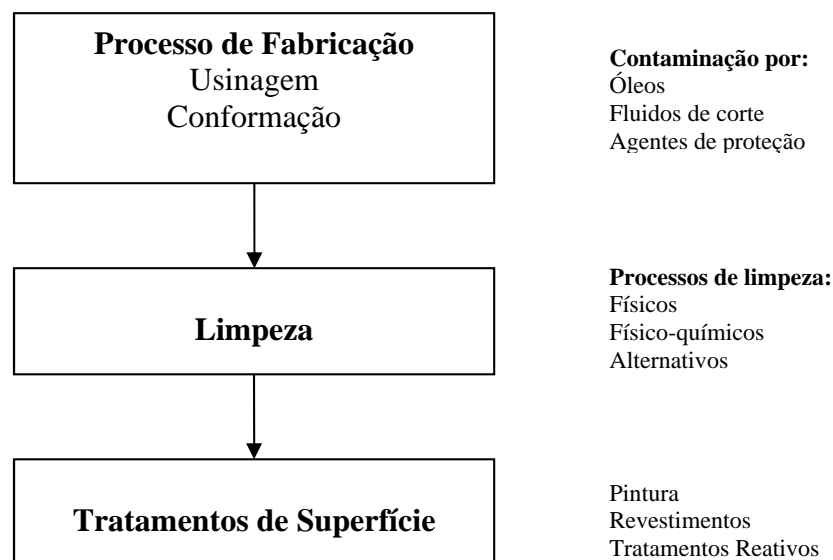


Figura 2.2 - Fluxograma simplificado de preparação de uma peça, situando a limpeza como etapa do processo. Os processos de limpeza são descritos na sequência do texto.

A remoção dos contaminantes, no entanto, pode ser complexa. Primeiramente, pela grande variedade de contaminantes que entram em contato com a superfície de uma peça

metálica durante sua produção. Etapas de conformação exigem lubrificantes, e não raras vezes esta etapa é realizada em temperaturas elevadas o suficiente para que as cadeias carbônicas sofram transformações, e tornem-se mais fortemente ligados à superfície. Na usinagem, óleos e fluidos para melhorar características de corte, são difíceis de remover. Da mesma forma os agentes de proteção, que são aplicados quando o intervalo de tempo entre uma operação e outra pode acarretar corrosão, tem boa afinidade com a superfície e precisam de um meio de limpeza adequado.

Além disso, os óleos são misturas de cadeias diferentes, com uma grande variedade de grupamentos funcionais, segundo as características que se lhe deseja conferir, como ilustrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Componentes de um óleo lubrificante. Adaptado de [5].

Óleo de base (70 a 95 %)		Aditivos (5 a 30%)
Óleos Minerais <ul style="list-style-type: none"> • Parafínicos • Naftalênicos • Aromáticos Óleos Sintéticos <ul style="list-style-type: none"> • Polialfaolefinas • Ésteres alifáticos • Ésteres fosfóricos • Silicone • Poliglicóis 	+	Antidesgastantes Antioxidantes Detergentes Dispersantes Inibidores de corrosão Modificadores de viscosidade Modificadores de atrito Antiespumantes

A enorme possibilidade de combinações na formulação de um óleo é um dos fatores que dificulta o controle do processo de limpeza. Cada grupo funcional em cada meio de

tratamento pode seguir diferentes caminhos de reação. Outros contaminantes que normalmente surgem no processo de fabricação podem ter natureza diferente dos orgânicos, como é o caso dos óxidos e da poeira, mas estes não serão tratados no presente trabalho. Há ainda contaminantes de natureza orgânica, cuja presença é acidental, como é o caso das impressões digitais.

Korzec [6] resume o que se espera de um processo de limpeza:

“Uma boa limpeza deve: limpar bem, ser rápida, limpar homogeneamente e não promover alterações indesejáveis no substrato”.

Mas o desafio para os métodos de limpeza atualmente empregados é, além de cumprir estes requisitos de processo, minimizar tanto os danos ao meio ambiente como os riscos no local de trabalho.

2.2 Métodos de limpeza

Quando se trata da qualidade da limpeza muitos fatores entram em questão, mas em geral o nível de descontaminação da superfície será determinado pelas exigências dos processos subsequentes, onde se fará a proteção da superfície. Obviamente, cada processo tem diferentes necessidades em termos de limpeza, podendo tolerar uma determinada quantidade de substâncias na superfície de trabalho e ainda assim guardar sua conformidade. Desta forma, inúmeros processos de limpeza foram desenvolvidos e a partir de suas características, disponibilidade e custos faz-se a seleção do processo ou da associação destes, adequando-se às exigências de cada aplicação.

Neste item iremos apresentar as técnicas atualmente empregadas para a limpeza de superfícies metálicas contaminadas com substâncias orgânicas. Atenção especial será dada aos processos assistidos por plasma, de acordo com a proposta de nosso trabalho.

O Tabela 2.2 propõe uma classificação dos processos de limpeza, segundo a natureza de cada processo. De um lado são apresentados os processos tradicionais. Neste grupo têm-se os processos físicos, baseados em algum fenômeno físico como força motriz para remoção das sujidades, e os processos físico-químicos por via úmida, que acrescentam aos primeiros a interação química do agente de limpeza com os contaminantes. Os processos aqui apresentados como alternativos poderiam encaixar-se num ou noutro grupo, mas as inovações que propõe como resposta as atuais necessidades da indústria e exigências normativas os fazem merecer tal distinção.

Tabela 2.2 - Classificação dos processos de limpeza

Processos de Limpeza		
Tradicionais		Alternativos
Físicos	Físico-químicos	
Projeção de partículas e líquidos	Aquosos	Agrossolventes
Ultra-som	Semi-aquosos	Fluidos supercríticos
Aquecimento	Não aquosos	Laser
Vácuo		Plasma
Eletrolítica		

A seguir estes processos serão resumidamente apresentados. De acordo com o objetivo do presente trabalho, destaca-se no grupo de processos alternativos a limpeza por plasma, à qual será dedicado um tópico especial.

2.2.1 Processos Físicos de Limpeza

Os processos físicos de limpeza, também chamados de processos mecânicos de limpeza, são amplamente utilizados na indústria mecânica, como parte da preparação de superfícies. Dentre as vantagens comuns aos processos desta classe está a relativa simplicidade de execução e a capacidade de remover quantidades elevadas de contaminantes. No entanto, o nível de limpeza assim obtido nem sempre satisfaz as exigências dos tratamentos posteriores, necessitando para isso combiná-lo com outros processos.

2.2.1.a. Limpeza por projeção de líquidos e partículas

Para a remoção de contaminantes orgânicos a simples lavagem com água é pouco efetiva, dada sua imiscibilidade. Banhos aquecidos podem ser empregados, mas apenas como etapa preliminar. O efeito mecânico produzido por jatos d'água projetados sobre a superfície a ser limpa, pode ser mais produtivo do que o aquecimento da água, de acordo com as características do contaminante e do escoamento. Também jatos de areia, de granalha de aço valem-se do efeito mecânico para limpeza de peças, sobretudo na remoção de tintas e óxidos, mas são contraindicados para componentes de estreita tolerância dimensional. Jatos de partículas plásticas podem ser utilizados para minimizar os efeitos abrasivos e erosivos. Ainda assim estes processos mostram-se pouco efetivos contra contaminantes orgânicos. Em alguns casos pode-se utilizar partículas de soda cáustica como elemento de projeção. Desta forma a limpeza tende a ser mais efetiva, pois adiciona-se ao efeito mecânico a reatividade química da soda cáustica. No entanto, como desvantagens imediatas de sua utilização estão os efeitos corrosivos desta substância e sua elevada toxicidade.

A limpeza com gelo seco, ou CO_2 sólido é a alternativa mais recente em matéria de limpeza por projeção. O gás carbônico resfriado e na forma de flocos de neve é carregado por

um fluxo de ar comprimido e projetado sobre a superfície. Além do efeito de impacto, semelhante ao dos processos anteriormente citados, a transformação física que sofre o CO₂ ao entrar em contato com a superfície sólida é o grande diferencial desta técnica. Se por um lado o impacto causa a ruptura da camada de contaminante, a sublimação sofrida pelo elemento de projeção faz com que seu volume se expanda cerca de 800 vezes havendo um efeito de fluxo bastante significativo para remoção do contaminante [7]. Ainda, nessa expansão a energia térmica liberada pela superfície para o CO₂ resfria tanto a peça quanto o contaminante, tornando-o mais susceptível aos efeitos do impacto da substância de projeção.

2.2.1.b. Limpeza por ultra-som

Ondas de ultra-som também podem ser empregadas para auxiliar o processo de limpeza. Neste processo a superfície a ser limpa deve ser imersa num líquido que atuará como meio de propagação das ondas. A criação de micro bolhas e seu colapso geram um fenômeno de cavitação junto às superfícies sólidas. Desta forma micro jatos de líquido serão produzidos, e, dada a elevada velocidade que atingem, da ordem de 100 m/s [8], podem remover contaminantes da superfície. Para maior efetividade o líquido usado pode ser um solvente, ou solução aquosa de algum detergente. Banhos aquecidos também podem ser empregados para facilitar a remoção de substâncias de origem orgânica.

Como desvantagens da limpeza por ultra-som podem ser citadas a dispersão dos contaminantes no fluido de trabalho, que obriga a renovação do líquido, e a necessidade de operações de secagem posteriores à limpeza.

2.2.1.c. Limpeza por aquecimento

O aquecimento das peças contaminadas favorece a evaporação dos contaminantes. No entanto, quando o material a ser eliminado é de origem orgânica, como óleos e graxas, é necessário atingir-se temperaturas da ordem de 400°C para obter-se uma superfície limpa. Aquecer uma peça metálica a esta temperatura pode comprometer seu controle geométrico e dimensional. Além disso, em muitos casos, o contaminante passa a sofrer reações de reticulação, e se torna ainda mais difícil de limpar. Como alternativa pode-se usar um processo semelhante ao do craqueamento catalítico do petróleo, aquecendo-se a peça a temperaturas entre 420°C e 450°C, em um leito fluidizado com partículas de sílica [9].

2.2.1.d. Limpeza a vácuo

Como apresentado anteriormente, a composição de um óleo pode variar bastante, e dentre os possíveis componentes encontram-se substâncias com pressões de vapor diferentes. Para algumas delas uma simples redução de pressão é suficiente para uma remoção significativa. Cadeias carbônicas longas, ramificadas ou reticuladas, no entanto, podem resistir mesmo a pressões bastante reduzidas. Assim, a aplicação desta técnica de limpeza está diretamente relacionada ao conhecimento prévio do contaminante e de seu comportamento sob vácuo.

2.2.1.e. Limpeza eletrolítica

É possível utilizar um processo eletrolítico para limpeza, como preparação ao tratamento de superfície. Neste caso, o componente a ser limpo é submetido a uma diferença de potencial em relação a um outro eletrodo, ambos imersos em uma solução eletrolítica. As micro-descargas que ocorrerão na superfície, assim como o acúmulo de cargas na superfície abaixo dos

contaminantes com conseqüente ruptura dielétrica, serão as formas de limpeza. Este processo é mais comumente utilizado para remoção de óxidos [10].

2.2.2. Processos físico-químicos

Neste grupo de processos de limpeza agrupam-se os banhos com diferentes agentes de limpeza. Assim, estes processos também são chamados de processos em via úmida, e segundo a natureza química do agente de limpeza são subdivididos em: aquosos, semi-aquosos e não aquosos.

Nestes processos, naturalmente, fenômenos físicos estão em jogo, como o aquecimento e o escoamento, mas os mecanismos de remoção dos contaminantes se dão preponderantemente através de reações químicas com fluido de trabalho.

2.2.2.a Limpeza em meio aquoso

A água por si só pouco pode fazer em termos de remoção de um óleo sobre uma superfície metálica, dada sua imiscibilidade com este tipo de contaminante. No entanto, quando substâncias como saponáceos e detergentes são adicionados pode-se promover reações químicas que auxiliarão a limpeza.

Os saponáceos são obtidos pela síntese de uma molécula orgânica de origem animal ou vegetal, o glicerídeo. Como resultado de sua reação com a soda cáustica, em presença de água, formam-se sais cuja estrutura apresenta de um lado uma cadeia orgânica linear e de outro uma terminação polar. Esta característica permite ao saponáceo combinar-se ao mesmo tempo com a molécula orgânica em sua extremidade apolar e com a água em sua extremidade polar. Assim, o contaminante orgânico é alojado num invólucro de saponáceo e água, também

chamado *micela*. Este ente microscópico fica disperso na água e assim, combinando-se à sua ação um efeito mecânico, dá-se a limpeza [11].

Por terem cadeia linear, os saponáceos são biodegradáveis. Contudo, quando a água utilizada tem caráter ácido, desprende-se ácido graxo da estrutura do saponáceo e formam-se resíduos, com implicações diretas sobre a eficiência do processo de limpeza. Outro inconveniente é a presença de cátions metálicos na água, como o Ca^{2+} e Mg^{2+} , pois os sais de cálcio e magnésio, que reagem com os ácidos graxos, formam incrustações nos sistemas de limpeza e nos componentes a serem limpos, além de aumentar o impacto ambiental do processo.

Já os detergentes são compostos de origem sintética derivados do petróleo. O princípio de ação é basicamente o mesmo dos saponáceos, mas sua eficiência pode ser melhorada, pois existe uma gama maior de composições possíveis. Por outro lado, tradicionalmente os detergentes são formados a partir de cadeias ramificadas, o que aumenta seu impacto ambiental. Detergentes de cadeias lineares são biodegradáveis, mas a utilização de fosfatos pode dar origem a *eutroficação*¹.

A simplicidade deste método talvez seja seu maior trunfo. Por não serem inflamáveis, têm uma flexibilidade maior no que diz respeito às formas de aplicação. Os agentes de limpeza aquosos são bastante eficazes na remoção de compostos iônicos e partículas, mesmo em grandes quantidades. Todavia sua capacidade de remoção de compostos orgânicos é limitada. Na prática industrial observa-se, muitas vezes, que os resíduos de saponáceos e detergentes sobre a superfície limpa limitam a efetividade de tratamentos superficiais posteriores. Além disso, estas substâncias são corrosivas, inviabilizando sua aplicação na limpeza última de uma superfície. Para limitar os efeitos corrosivos, operações de secagem em

¹ Eutroficação – Fenômeno de deterioração da qualidade da água, pelo excesso de nutrientes (como os fosfatos) que leva a uma proliferação excessiva de algas. Quando estas algas entrarem em decomposição haverá uma superpopulação de microorganismos e conseqüente diminuição da qualidade da água.

fornos com ar quente ou vácuo tornam-se necessárias. Por fim, o inconveniente maior da limpeza em meio aquoso é a grande quantidade de efluentes a ser tratada antes de ser lançada no ambiente, o que, evidentemente, aumenta em muito os custos de produção.

2.2.2.b. Limpeza em meio semi-aquoso

Estes elementos de limpeza são emulsões ou soluções aquosas de solventes cuja composição é bastante variada, desde hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e terpenóides, podendo conter agentes tensoativos². Sua aplicação é feita de maneira semelhante à limpeza em meio aquoso, em banhos, imersões e *sprays*, e da mesma forma os componentes limpos podem necessitar de operações de secagem.

Seu poder de limpeza de substâncias pesadas, como graxas e ceras, é superior ao da limpeza aquosa, e por não serem alcalinas as soluções semi-aquosas não atacam os metais [12]. No entanto, estes solventes são difíceis de lavar e podem resíduos do agente de limpeza podem permanecer sobre a peça. A natureza dos solventes aponta ainda para sua inflamabilidade, sobretudo na aplicação por *spray*. Para alguns solventes há ainda o problema da emissão de odores. Destas características intrínsecas dos solventes decorrem riscos à saúde e integridade do operador de limpeza, exigindo um projeto adequado dos equipamentos para o processo.

Por fim, os resíduos dos solventes podem ser tratados, mas a custos relativamente elevados.

²Agente Tensoativo: qualquer substância ou composto que seja capaz de reduzir a tensão superficial ao estar dissolvido em água, ou que reduz a tensão interfacial por adsorção preferencial de uma interface líquido-vapor e outra interface. <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=25958&word>

2.2.2.c. Limpeza em meio não aquoso

Dentre os materiais mais eficientes para limpeza podemos citar os solventes halogenados. Nas décadas de 1920 e 1930 os hidrocarbonetos eram os solventes padrões da indústria. Álcoois podem ser usados para limpeza, mas se mostram pouco eficazes contra contaminantes apolares, como as graxas. Já os éteres de glicol são bons solventes, mesmo diluídos em água, e são empregados na indústria gráfica para remoção de tintas e também na indústria eletrônica, para remoção dos filmes foto-sensíveis usados na fabricação de circuitos impressos. Por outro lado, a inflamabilidade dos álcoois e a forte toxicidade dos éteres de glicol limitam a aplicação destes solventes na limpeza de superfícies [3]. Desta forma os clorofluorcarbonos (CFC) e os metil clorofórmios tornam-se os agentes de limpeza “ideais” para a indústria, pois além de serem não corrosivos da maior parte dos materiais, apresentavam características muito interessantes do ponto de vista da engenharia de processos. Além da capacidade de dissolver uma grande variedade de substâncias orgânicas, estes solventes apresentam elevada pressão de vapor e baixo calor de vaporização, tornando-os muito atrativos para a limpeza em fase gasosa. Para completar, a peça ao final do processo estava limpa e seca, evitando problemas futuros de corrosão. Primeiramente empregados, os solventes ao triclorotrifluoroetano (CFC-113) foram substituídos gradativamente pelos hidroclorofluorcarbonos (HCFC). Seu elevado poder de limpeza rendeu-lhe ampla aplicação nos processos de fabricação, sobretudo em limpeza de componentes com elevada sensibilidade à contaminação [13].

Bastante conhecidos dos ambientalistas, os HCFC, que há cerca de 20 anos foram considerados uma boa alternativa aos CFC, hoje têm sérias restrições normativas. Mesmo sendo menos agressivo à camada de ozônio que os CFC, os HCFC também contribuem para destruição

desta importante barreira. A maneira nociva com que os CFC atacam a camada de ozônio chamou atenção da comunidade internacional, e levou a criação de protocolos de intenção, como o Protocolo de Montreal, em 1988. Neste documento estabeleceram-se prazos para substituição destes solventes até sua total eliminação da cadeia produtiva. Outras normas se seguiram, e mesmo o protocolo de Montreal foi revisado, acelerando ainda mais as mudanças, por exemplo: o Protocolo de Montreal determina que o consumo de HCFC deva ser congelado em 2015 e eliminado totalmente em 2040 nos países em desenvolvimento. A proposta do Brasil e da Argentina estabelece a antecipação desses prazos: congelar o consumo em 2011 e reduzi-lo gradativamente até 2030 [14]. Como consequência desta iniciativa (e outras semelhantes adotadas por vários países), outros solventes clorados vêm sendo comercializados. Por exemplo, os hidrofluorcarbonos (HFC) da *DuPont*, e os hidrofluoreteres (HFE) da *3M*, com foco na limpeza de componentes eletrônicos. Mas estas substâncias também contribuem para o aquecimento global e seu custo é bastante elevado [15]

2.2.3. Processos alternativos de limpeza

Ainda que o objetivo final de uma empresa seja o lucro, a preocupação ambiental tornou-se uma questão de sobrevivência. Dadas as exigências legais, as barreiras de comércio e os tratados de redução da emissão de poluentes, cada vez mais a indústria vem buscando alternativas para a continuidade de suas atividades. O ponto comum entre as novas tecnologias é o foco na redução dos impactos ambientais. Do lado da limpeza em meio úmido apresentam-se os agrossolventes e os fluidos supercríticos, enquanto que nos processos físicos a limpeza por laser e a limpeza por plasma vêm ganhando destaque.

2.2.3.a. Limpeza com agrossolventes

Os agrossolventes são ésteres de ácidos orgânicos produzidos por fermentação bacteriana e começam a ser utilizados com agentes de limpeza. Os ácidos são bio-sintetizados por microorganismos em substratos como os derivados de amido, e esterificados por um álcool. Como características favoráveis à sua utilização destacam-se [15]

- A função éster confere um elevado poder solvente, devido a sua forte polaridade.
- A volatilidade e inflamabilidade destes compostos também são baixas se comparadas às dos solventes convencionais, em razão das pontes de hidrogênio.
- Seu ODP³, Potencial de Degradação do Ozônio, é nulo.

Desta forma, o menor impacto ambiental dos agrossolventes e sua efetividade como agente de limpeza, aliados ao fato de que estes solventes podem ser utilizados nos mesmos equipamentos para limpeza com solventes tradicionais, sem maiores modificações, tornam esta classe de substâncias substitutas altamente atrativas para os solventes atualmente utilizados na indústria.

2.2.3.b. Limpeza com fluidos supercríticos

Fluidos supercríticos são substâncias em estado intermediário entre líquido e gás, o que é obtido pela combinação de pressões e temperaturas acima do ponto crítico, de onde vem o nome. Nestas condições o fluido supercrítico pode apresentar uma gama de densidades intermediárias às de líquidos e gases, viscosidades comparáveis às de um gás e tensão superficial próxima a zero [16]. Estes fluidos podem então escoar com facilidade e promover a limpeza em poros e

³ ODP, do Inglês *Ozone Depletion Potential*. A título de exemplo seus valores para o R11 e para o R22 são 1,0 e 0,05 respectivamente [17]

detalhes geométricos onde um líquido teria dificuldades de acesso, ou condições de fluxo limitadas.

A substância mais comumente utilizada neste tipo de limpeza é o CO₂ supercrítico. Com T_C de 31°C e P_C de 73 atmosferas apresenta um bom potencial para substituição de solventes orgânicos tradicionais, pois além de possuir ponto crítico viável à sua aplicação, é também abundante, sua produção é de baixo custo, não é inflamável, não é tóxico e é quimicamente inerte. Sua capacidade de limpeza é similar à dos CFC [18]. Além disso, o CO₂ não participa na formação de ozônio troposférico como ocorre com os compostos orgânicos voláteis, nem tampouco afeta a camada de ozônio como fazem os solventes chamados de CFCs e HCFCs [19].

Outra vantagem, do ponto de vista do processamento, é a eliminação da etapa de secagem, pois a redução da pressão do nível de trabalho para os valores atmosféricos é suficiente para sua completa evaporação.

Em contrapartida, ele contribui para o aquecimento global. Assim, quando de sua utilização a sua reciclagem é fundamental para que possa ser considerado um solvente menos poluente. Além disso, o dióxido de carbono apresenta limitações para dissolver hidrocarbonetos com mais de 20 átomos de carbono, e é mais indicado para substâncias apolares. Sua aplicação associada com ultra-som, intercalando-se uma e outra técnica, pode melhorar significativamente a remoção de contaminantes [20].

2.2.3.c. Limpeza a Laser

Mais comumente empregado na remoção de resíduos inorgânicos, como na restauração de monumentos e obras de arte [21], os lasers podem ser empregados na limpeza de componentes mecânicos contaminados por substâncias orgânicas. A interação de um feixe de

laser com um contaminante orgânico pode conduzir a ablação deste último, que ao ser fragmentado passa à fase gasosa é mais facilmente removido. Notadamente a interação com o substrato metálico é indesejada, o que constitui uma das dificuldades técnicas deste processamento.

2.2.3.d. Limpeza por plasma

A limpeza por plasma é também uma alternativa às tecnologias atuais de limpeza. Primeiramente, a capacidade do plasma de criar espécies quimicamente ativas permite que os níveis de limpeza atingidos sejam bastante elevados. Depois, conservando uma característica comum às tecnologias baseadas no plasma como meio de tratamento de materiais, a limpeza por plasma é um processo de baixo impacto ambiental.

A importância desta tecnologia motivou o presente trabalho, e ao contrário dos demais processos, este será aqui descrito detalhadamente no próximo item.

2.3 A tecnologia de plasma aplicada à limpeza

2.3.1 Apresentação

Uma breve pesquisa nas bases de dados científicos com o termo “*plasma cleaning*” tem como resposta uma grande quantidade de resultados, mas boa parte deles diz respeito à limpeza de “*wafers*” de silício ou de câmaras de reatores. No primeiro caso referem-se então à remoção de substâncias de origem inorgânica, enquanto que no segundo estuda-se a eliminação de moléculas adsorvidas nas paredes de reatores.

Petasch [1] define a limpeza por plasma como a transformação de contaminantes no estado sólido ou líquido em compostos voláteis, fruto de sua interação com este meio, que podem ser removidos por um sistema de bombeamento. Outros termos são empregados para designar processos que se aproximam do objeto do presente estudo, como apresenta Vossen [22]. O bombardeio de uma superfície contaminada por íons e por neutros rápidos pode levar à fragmentação dos contaminantes, que podem então ser removidos da superfície no processo conhecido como *pulverização física*⁴, ou pulverização catódica. No entanto, quando um gás reativo é usado na descarga o processo é chamado de *pulverização reativa*⁵.

Para melhor compreensão, apresentamos aqui o significado de limpeza por plasma no âmbito do presente trabalho:

Limpeza por plasma é o processo de remoção de substâncias orgânicas (contaminantes) presentes numa superfície (substrato), utilizando-se um plasma como meio de tratamento.

Com este conceito em mente foi realizada uma pesquisa sobre o estado da arte da limpeza por plasma, conforme a definição acima. De imediato, o termo “plasma” engloba uma grande diversidade de configurações, regimes de trabalho, geometrias de reatores, etc. Isto não é diferente para a limpeza por plasma. Sendo o plasma um meio atrativo para a limpeza de peças, pois além de limpar pode preparar a superfície e assim melhorar a adesão de camadas posteriormente depositadas, uma grande variedade de aplicações se abre para este processo. Contudo, em cada diferente aplicação detalhes como: a geometria do componente, o material do substrato, a natureza do contaminante bem como sua quantidade, o nível de limpeza que se pretende, e os custos de processo levarão à opção por cada tipo de fonte de plasma e geometria de descarga.

Desta forma, muitos trabalhos de limpeza por plasma foram desenvolvidos, e na

⁴ Do inglês *Physical Sputtering*

⁵ Do inglês *Chemical Sputtering*

Tabela 2.3 são destacadas diferentes propostas, sendo separados em campos distintos os trabalhos a baixa pressão e outros realizados a pressão atmosférica. Em alguns casos o plasma atua principalmente na geração das espécies ativas que reagirão com o contaminante, noutros casos, porém, as radiações térmica e luminosa geradas nas descargas elétricas auxiliam a degradação das substâncias orgânicas que se pretende remover.

Tabela 2.3 - Trabalhos de limpeza por plasma em diferentes configurações

Plasmas a Baixa Pressão		
Fonte de excitação do plasma	Configuração	Autores
Corrente contínua (DC) DC pulsada	Eletrodos planos Catodo-anodo confinado	Kominiak et al [23] Santos et al [24]
Rádio Frequência (RF)	Eletrodos plano Eletrodos dissimétricos Catodo oco Catodo oco com múltiplos orifícios	Okane et al [25], Kominiak et al [23] Korzec et al, Steffen et al [26] Murillo et al [27] Korzec [6] Belkind et al [28-30]
Microondas (MW)	Descarga Pós-descarga	Petash et al [1] Lefèvre et al [31] Belmonte et al [32-35] Hody et al [36-37]
RF + MW	DECR ⁶	Murillo et al [27]
Plasmas a Pressão Atmosférica		
DBD ⁷	Eletrodos planos	Thiébaud et al [38]
RF	Cátodo oco	Barankova et al [39-41]
MW	Pós-descarga	Thiébaud et al [38]

A escolha do gás de trabalho também é importante, não apenas para maximizar as taxas

⁶ Do inglês *dual electron cyclotron resonance*.

⁷ Do inglês *dielectric barrier discharge*.

de remoção dos contaminantes, mas também para minimizar ou mesmo impedir danos ao substrato [6]. Assim, na escolha da mistura gasosa dispõe-se de uma grande variedade de possibilidades, como aponta a Tabela 2.4, que indica os gases empregados em estudos de limpeza por plasma.

Tabela 2.4 - Gases usados na limpeza por plasma. Adaptado de [6]

Gases	Autores
Argônio	Santos [24], Murillo [27]
Oxigênio	Murillo [27], Belkind [28-30], Hody [36-37], Mozetic [42]
Hidrogênio	Santos [24]
Nitrogênio	Belmonte, Hody [36-37]
CF ₄ +Oxigênio	Petasch [1]
Nitrogênio + Oxigênio	Hody [36-37]
Argônio + Oxigênio	Murillo [27]

A partir da leitura dos trabalhos indicados nas Tabelas 2.3 e 2.4 dividiu-se a apresentação dos estudos de limpeza por plasma. Primeiramente é apresentado “o estado da arte”, onde diferentes configurações de plasma a baixa pressão e à pressão atmosférica. Ressaltam-se as vantagens e desvantagens da aplicação dos plasmas como tecnologia de limpeza. Na sequência são apresentados diferentes pontos de vista sobre os mecanismos de limpeza por plasma, e sobre os parâmetros de influência no processo.

2.3.2 O Estado da Arte

Nesta secção será apresentado um resumo da evolução dos trabalhos que utilizam o plasma para a limpeza de superfícies. Esta revisão enfocará basicamente os trabalhos em plasmas a baixa pressão, sendo os trabalhos à pressão atmosférica resumidamente apresentados numa sessão especial ao final do texto.

2.3.2.a. Limpeza por plasma à baixa pressão

Mesmo antes de 1960 a utilização do plasma para preparação de substratos para deposição de filmes finos já era reconhecida em seu potencial, como destacam Holland e colaboradores [43]. Os autores investigaram a limpeza de vidros em uma descarga luminescente, utilizando diferentes gases de tratamento (Ar, N₂, H₂ e O₂), e alterando o posicionamento da amostra segundo as regiões da descarga. No entanto, as técnicas de caracterização do estado de limpeza da superfície, através de medidas do coeficiente de atrito e de molhabilidade, tornam muito particulares seus resultados. Holland já preconizava que a limpeza por plasma como processo tecnológico, a despeito de sua larga utilização era então desenvolvida *mais como arte do que como ciência*. É interessante lembrar que no ano de 1988 foi assinado o protocolo de Montreal, e um reflexo deste tratado pode ser claramente observado no grande número de trabalhos que propõem meios de tratamento alternativos àqueles que empregam CFC. Naturalmente, isto resultou em um grande impulso para as pesquisas sobre a limpeza por plasma.

A utilização do plasma como via de limpeza de superfícies metálicas é apresentada por Okane e colaboradores [25]. Neste trabalho o processo de limpeza com solventes orgânicos (inclusive Freon) é comparado com a limpeza por plasma RF de Ar e de He+3%O₂. A medição

do ângulo de contato com a água das superfícies após os processos de limpeza apresentou valores semelhantes, independente do meio de limpeza. No entanto, a recontaminação que ocorre pela exposição da superfície tratada ao ar atmosférico mostrou-se mais rápida para as amostras limpas por plasma. Já na análise da composição superficial das amostras por espectroscopia Auger, os autores observaram uma limpeza mais efetiva nas amostras tratadas por plasma, não sendo possível estabelecer uma diferença significativa entre os resultados do plasma de Ar e do plasma de He+O₂.

Kominiak e colaboradores [23] estudaram a limpeza de folhas de titânio, usando fontes de plasma DC e RF. Em seus trabalhos observaram maior eficiência da limpeza em plasma RF, e que, ao contrário do observado na limpeza em plasma DC, não havia indícios de recontaminação da superfície nas amostras processadas em plasma RF. Para Kominiak a recontaminação constitui-se num problema grave, pois observou em seus experimentos que a superfície recontaminada torna-se mais difícil de limpar.

Provavelmente esta maior dificuldade de limpeza deve-se ao fato de o contaminante redepositar-se sobre uma superfície ativada, tendo assim uma consolidação mais efetiva junto à superfície. Ainda, para contaminantes orgânicos, dada as elevadas energias das espécies químicas envolvidas e sua alta reatividade, há a possibilidade de modificações físico-químicas do contaminante, notadamente de reticulação.

Moll e Bergmann [44] apresentam a limpeza como etapa do processo de revestimento por PVD⁸. A idéia de aliar os dois tratamentos na mesma câmara é coerente com a preocupação apresentada por Vossen [22] que estimou que uma vez que a recontaminação ocorre tão rápido, mesmo à baixa pressão, seria ideal começar a deposição antes mesmo de desligar-se a descarga de limpeza.

⁸ Do inglês *Physical Vapour Deposition*

Strohmeier [45] empregou um plasma RF de O₂ para limpeza de lâminas de alumínio, onde o contaminante era o próprio óleo lubrificante usado na laminação. O autor avaliou a qualidade da limpeza através de medidas do ângulo de contato com a água e da composição química da superfície por XPS. Nas medidas *ex situ* de XPS, realizadas sempre uma hora após cada tratamento, Strohmeier verificou que a quantidade de carbono de todas as amostras esteve sempre dentro de uma faixa estreita (13 ± 3 at%), e que este valor era aparentemente independente da potência RF e do tempo de tratamento. A hipótese proposta foi que haveria uma quantidade de carbono intimamente ligada à superfície a qual seria de difícil remoção. Assim, uma vez atingido este limite não se conseguiria ultrapassá-lo. Considerando seus resultados, este limite é atingido rapidamente, pois os valores obtidos nos tratamentos com potência RF de 200 W durante 15 s são semelhantes aos de 500 W por 30 s e aos de 700 W por 60 s. Obviamente, para tratamentos tão rápidos, pequenos desvios na preparação e no processamento podem ampliar os erros de medida. Outro fato que chama atenção é que em superfícies de alumínio forma-se sempre uma camada de óxido (Al₂O₃). Neste óxido as ligações covalentes conferem-lhe uma boa estabilidade química, então não é de se esperar que o carbono venha a se ligar de forma intensa a esta camada, tão pouco a ponto de não poder ser removido num plasma.

Outros resultados apresentados pelo autor dão indícios de que outro fenômeno esteja em jogo. As medidas de ângulo de contato com a água sugerem uma progressiva contaminação das superfícies limpas por plasma em função do tempo de exposição, sendo que este ângulo cresce mais rapidamente nos primeiros instantes de exposição, e então tende para uma saturação. O limite desta saturação, após exposição ao ar durante 2 semanas, é de 60°; significativamente inferior ao da condição inicial da amostra 85°. Um valor semelhante, 55°, é reportado por Belkind e colaboradores [28] também para amostras de alumínio limpas em plasma RF de O₂.

No entanto, Korzec reporta que a quantidade de carbono medida na superfície da amostra limpa por plasma e exposta ao ar é 45% at. de carbono, contra 35% at. de carbono da amostra contaminada com óleo. Isto indica que o carbono agora presente é de origem diferente.

É provável que o carbono remanescente na superfície após o tratamento por plasma venha da atmosfera, e que a padronização dos tempos de espera até a medida por XPS e do ângulo de contato com a água seja o motivo destas medidas terem valores próximos. Este fato alerta para necessidade de realizar a limpeza na própria câmara de tratamento, ou dentro de um curto intervalo e tempo após a limpeza, protegendo a superfície sempre que possível.

Korzec e colaboradores [6] estudaram a limpeza de substratos de aço inoxidável e de latão, contaminados com diferentes óleos comerciais, em plasma RF com duas configurações de eletrodo: catodo plano e catodo oco. Foi monitorada a emissão das linhas do CO e do OH estabelecendo a queda na intensidade de emissão destas espécies como indicador da evolução do processo de limpeza. O fato de usar óleos comerciais, cuja composição é complexa, não permitiu ao autor aprofundar-se na descrição dos mecanismos de remoção do óleo.

Em seus experimentos, Belkind [28-30] utiliza uma configuração de catodo oco com furos em linha para a limpeza (LMHC⁹) de óleos por plasma. As espécies formadas no catodo oco são transportadas convectivamente através de um alto fluxo de gás. Nestes trabalhos combina-se o efeito de fluxo à aplicação de um campo magnético para “extrair” o plasma confinado no catodo.

Utilizando em plasma de oxigênio Belkind propõe associar o controle de taxa de remoção de óleo de superfície à variação do fluxo de gás direcionado para o substrato. Medidas de ângulo de contato com água eram realizadas imediatamente após os ciclos. Para caracterização com XPS as amostras foram recobertas com uma camada de titânio (aplicada por pulverização catódica) buscando prevenir a recontaminação. Observou-se uma redução do percentual de

⁹ Do inglês: *Linear multi-orifice hollow cathode*.

carbono nas amostras limpas por plasma de cerca de 20x, em relação a amostra que não foi limpa, aproximando-se do limite inferior de detecção do equipamento de XPS usado.

Em uma montagem especial [29], onde o catodo oco foi adaptado à câmara de um XPS, Belkind mostra a elevada eficiência do plasma na limpeza, reduzindo o teor de carbono na superfície para níveis indetectáveis por XPS em poucos segundos.

Grün [46] apresenta a limpeza como etapa de preparação para o revestimento por PVD e propõe uma rota alternativa para evitar problemas de contaminação da superfície. Considerando que os fluidos de corte e de proteção para corrosão (para estocagem de longa duração) são difíceis de remover, e que uma superfície limpa que tenha que aguardar muito tempo para a etapa de revestimento estará sujeita à corrosão, a etapa de limpeza é dividida em 3 sub-etapas. A primeira consiste de uma limpeza mecânica e/ou em solução aquosa, onde óleos e lubrificantes são em grande parte removidos. Na sequência um agente de proteção à corrosão é aplicado para impedir a corrosão da peça até que a mesma possa ir para a etapa de revestimento. Este elemento de proteção deve ser adaptado para uma fácil remoção na etapa seguinte. A terceira etapa proposta por Grün é, já na câmara de PVD, realizar uma limpeza fina e ativação da superfície por plasma. Dentre as condições necessárias para se atingir os limites de pressão em que é realizado o revestimento por PVD está a limpeza das paredes internas do reator. Isto requer então o bom planejamento do fluxo de gases, para minimizar a deposição dos contaminantes nas paredes do reator.

A vantagem descrita por Grün é a redução de custos, pela possibilidade de realizar o ciclo de limpeza na mesma câmara do tratamento de revestimento. O autor não indica, no entanto, qualquer caracterização específica das superfícies por plasma, nem mesmo alguma medida de influência desta etapa no resultado final do tratamento.

Steffen e colaboradores [26] estudaram a limpeza de substratos de alumínio, em plasma RF com eletrodos planos. Os gases por utilizados naquele trabalho foram, além do oxigênio, o hidrogênio e o argônio. A evolução do processo foi monitorada por medidas de espectroscopia de emissão óptica das linhas do H_{α} e do CO e medidas de elipsometria. As amostras eram analisadas por XPS antes e após cada ciclo. Os contaminantes estudados foram dois óleos comerciais distintos, o que agregou ao seu trabalho algumas dificuldades. Primeiramente, a fração de componentes voláteis era diferente em cada óleo, o que resultou em taxas de evaporação diferentes durante a evacuação do sistema. O autor relata que em suas experiências, durante a preparação, devia-se atingir a pressão de 10^{-2} Pa. Já em processo de limpeza, Steffen observou que um dos contaminantes apresentou forte dependência à variação de pressão, na ordem de 4 a 50 Pa, enquanto que o outro foi praticamente insensível a variações deste parâmetro.

Em seus resultados Steffen verificou a maior efetividade da limpeza em plasma de oxigênio, se comparada aos outros gases. Na análise por XPS foram observadas reduções significativas dos níveis de carbono na amostra processada em argônio, mas na amostra tratada em oxigênio o pico relativo ao carbono foi praticamente imperceptível. Há que se lembrar que esta medida foi realizada *ex-situ*, estando as amostras susceptíveis à contaminação pelo ar atmosférico durante o transporte. Nas medidas de taxa de gravura mais uma vez a descarga de oxigênio apresentou-se mais eficiente, tendo valor de uma ordem de grandeza superior às taxas de gravura em plasmas de hidrogênio e de argônio ($0,1 \text{ nm.s}^{-1}.\text{W}^{-1}$ contra $0,01 \text{ nm.s}^{-1}.\text{W}^{-1}$). Contudo, uma fração destes valores é relativa à evaporação dos componentes voláteis dos óleos, e a rigor deveria ser subtraída para melhor avaliação da cinética de reação.

Um trabalho de aplicação industrial é apresentado por Petash e colaboradores [1]. Componentes metálicos empregados em aeronaves são periodicamente submetidos a inspeções. Muitos deles são pintados e precisam que a camada de tinta, removida para os testes, seja

novamente aplicada quando retornam ao uso. Desta forma, uma considerável quantidade de resíduos de processo de limpeza com solventes é gerada. O trabalho de Petasch trata da substituição do processo de limpeza destes componentes em banhos de metil-clorofórmio pela limpeza por plasma microondas de $O_2 + CF_4$, onde se comprovou a viabilidade técnica e econômica desta mudança. Um dos diferenciais da limpeza por plasma, possivelmente o mais importante naquele trabalho, é a redução do impacto ambiental naquela unidade industrial da *Swissair*, que deixou de utilizar, e por fim descartar, 6000 kg/ano de metil-clorofórmio para utilizar 60 kg de CF_4 . Os autores sugerem o aprofundamento do estudo para reduzir ainda mais o uso de substâncias agressivas ao meio ambiente.

Kegel e Schmid [47], indicam ainda bons resultados práticos para instrumentos médicos e em outras peças metálicas. Os autores concluem que os plasmas a baixa pressão produzem um estado de limpeza de superfície excelente e que este nível de limpeza quando pode ser reproduzido por banhos com soluções químicas resulta em custos elevados.

Uma série de trabalhos conduzidos no *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces* (LSGS) da *École des Mines de Nancy*, França, trata do estudo reacional da limpeza por plasma. Enquanto nos primeiros trabalhos a limpeza refere-se a remoção de contaminantes orgânicos de superfícies metálicas, presentes como resíduos da preparação da amostra, outros estudos utilizam uma molécula orgânica padrão como meio de distinguir os fenômenos da interação plasma-contaminante. Estes últimos serão discutidos junto aos mecanismos de limpeza por plasma.

Ao estudar a interação da pós-descarga de $Ar-N_2$ com superfícies oxidadas de ferro, Lefèvre e colaboradores [31] observaram a emissão da banda CN, indicando que havia carbono na superfície das amostras e que este era removido na pós-descarga por sua reação com o nitrogênio atômico. Sendo que o material das amostras era ferro comercialmente puro, ou *Interstitial Free* (IF), o carbono presente deveria ser fruto de alguma contaminação. Análises por XPS das amostras detectaram radicais de cetonas, o que permitiu relacionar sua presença como

resíduo da preparação das amostras, que eram limpas com acetona antes de sua introdução no reator. O monitoramento da banda CN mostrou que este fenômeno era transiente e acontecia nos primeiros minutos do tratamento.

Belmonte [32] indica a viabilidade de remoção de contaminantes orgânicos em temperaturas entre 300-400 K, atribuindo esta limpeza à reações químicas entre as espécies ativas na pós-descarga e os contaminantes. Noutro trabalho [33] a configuração experimental foi modificada para permitir o transporte da amostra, após o tratamento, ainda sob vácuo, para a câmara de XPS. Nestas condições a influência da temperatura sobre a limpeza é estudada. Para isso um forno é mantido junto à câmara de reação, permitindo variar a temperatura entre 298-373K. Os resultados mostram que o controle da temperatura é o parâmetro chave para evitar ou favorecer a reticulação do contaminante, uma vez que nas temperaturas empregadas não houve a completa eliminação dos componentes orgânicos, mas a formação de um filme polimérico sobre a superfície. O autor indica a utilização de outras misturas gasosas e aplicação de bombardeio iônico para completar a reação dos contaminantes.

Em outro trabalho da equipe de Belmonte [34] emprega-se as técnicas de XPS e espectroscopia de emissão óptica em experimentos a temperatura ambiente com variação de tempo de limpeza. Dos resultados conclui-se que a limpeza ocorre em pelo menos, duas etapas: na primeira, nos 4 minutos iniciais, correspondente a forte emissão de bandas CN, o carbono alifático (C-C, C-H) é removido. Ou seja, o carbono não ligado com oxigênio tende a ligar-se com o nitrogênio. Um estágio mais ao final, após 8 min de tratamento, indica contaminação e limpeza por modificação química dos grupos carbonáceos. Um estágio intermediário onde CN também é eliminado é seguido pela modificação dos contaminantes formando radicais ésteres (O-C=O), mas o processo pelo qual eles são formados não foi identificado.

Um trabalho desenvolvido no LabMat-UFSC [24] aliou a remoção de óleo com a nitretação por plasma de peças sinterizadas, em um único ciclo térmico. Segundo Korzec [6] as

descargas DC não são adequadas à limpeza, pois o grau de ionização e de produção de espécies ativas é muito baixo. No entanto, a escolha de uma configuração particular de eletrodos, chamada *catodo-anodo confinado*, permitiu a remoção eficiente de um contaminante orgânico depositado numa peça sinterizada, bem como seu tratamento posterior. Medições com sondas eletrostáticas demonstraram que na configuração *catodo-anodo confinado* há uma maior concentração de espécies carregadas [48], o que sugere uma maior oferta de espécies ativas.

Num primeiro momento o eletrodo externo foi polarizado negativamente (catodo) e o interno, onde estava a amostra, foi aterrado (anodo). Depois, buscando-se isolar os efeitos de bombardeamento, colocou-se um anteparo aterrado entre o cátodo e o anodo. Santos e colaboradores [24] relatam que a tentativa de polarizar o eletrodo interno (amostra) fez com que a descarga tenha se tornado muito instável. Os resultados para as configurações 1 e 2 apresentam maior eficiência de limpeza nas amostras tratadas na primeira configuração. Neste caso, por constituir o anodo da descarga, credita-se a maior eficiência aos efeitos de bombardeamento por elétrons. Segundo Santos, este fenômeno favorece a fragmentação dos hidrocarbonetos, produzindo radicais mais leves que podem ser bombeados. Observa-se também a maior eficiência da limpeza nas descargas com hidrogênio do que nas descargas com argônio, sobretudo nas temperaturas de 310 a 420 K. Para os autores isto é explicado pela alta reatividade do hidrogênio atômico. Verificou-se ainda uma correlação entre os parâmetros macroscópicos de descarga com o andamento da limpeza por plasma, os quais poderiam servir de ferramentas de monitoramento do processo.

2.3.2.b. Limpeza em plasma a pressão atmosférica

Plasmas a pressão atmosférica tem despertado grande interesse tanto em estudos científicos [49] como em aplicações industriais [50]. Parte desta motivação é devida a

simplicidade que estas montagens apresentam por dispensar o sistema de vácuo. Além da eliminação do sistema de bombeamento, sua implementação em linhas de produção contínuas se faz de modo mais simples.

Utilizando fontes de radiofrequência de 13,56 e 27,12 MHz, Bardos e Barankova [39-41] estudaram a limpeza por plasma, em uma configuração denominada “micro-catodo oco”. Em seus trabalhos, tiras de alumínio de 0,05mm de espessura foram submetidas ao plasma a pressão atmosférica em misturas de neônio e ar atmosférico. As amostras assim processadas e duas outras: uma não tratada e uma limpa por pulverização catódica, foram analisadas por XPS. Os autores concluíram que o tratamento foi efetivo para remoção de carbono e que a diferença na qualidade da limpeza nas amostras tratadas durante 5 ou 10 minutos, é desprezível. O nível de limpeza de superfícies após 5 minutos nesta descarga é apresentado como aquele resultante da limpeza em 30s por pulverização catódica. Os autores, no entanto, não apresentam qualquer detalhamento sobre os contaminantes que foram removidos, tampouco discutem mecanismos de limpeza.

Um estudo realizado no LSGS de Nancy-França utilizou uma pós-descarga de Ar+N₂ para limpeza de lâminas de ferro previamente lavadas com acetona e metanol [51]. Mesmo em pequena quantidade, 1%, o nitrogênio apresentou efeitos de remoção de alguns grupos funcionais ao produzir radicais NO e CN.

Também na Ecole des Mines de Nancy foi realizado um estudo [38] comparando uma descarga DBD e uma pós-descarga à pressão atmosférica para a limpeza de superfícies, usando nos dois casos uma mistura de argônio e nitrogênio. Os resultados mostraram a eficiência dos dois processos, mas identificou-se que eles seguem mecanismos diferentes.

2.3.3 Vantagens e desvantagens dos atuais processos de limpeza por plasma

Finalmente, diante do exposto, verifica-se que existem vantagens e desvantagens na utilização do plasma como meio de limpeza. Entre as vantagens podem ser citadas:

- Os gases de processo são relativamente baratos, e considerando-se os plasmas a baixa pressão, seu consumo é pequeno;
- O processo pode ser aplicado a metais, cerâmicas ou polímeros [12]
- Os subprodutos esperados do processo, como o CO, CO₂, OH e H₂O podem ser removidos pelo sistema de vácuo [1];
- Nos plasmas à baixa pressão, os gases do processo fluem em ambientes fechados, evitando o contato dos operadores com as espécies reativas; alguns autores [28] sugerem que ao trabalhar-se num sistema controlado de entrada de gases e bombeamento as espécies químicas serão usadas uma única vez, conferindo maior controle ao processo;
- A maior parte das espécies formadas no plasma possuem tempos de vida muito curtos, o que significa que uma vez extinta a descarga as espécies retornam ao seu estado fundamental;
- Não há necessidade de operações de secagem após a limpeza;
- As espécies criadas no plasma podem penetrar em poros [24], o que é difícil, ou praticamente impossível para os processos em via úmida;
- Os custos de operação são mais baixos que os da limpeza por solvente, sobretudo no que se refere ao custo de descarte dos produtos químicos utilizados. De fato, a maior parte dos gases empregados no plasma, bem como os subprodutos de reação, pode ser lançada na atmosfera sem causar danos ambientais graves;

- Os efeitos químicos podem ser favorecidos pelo bombardeamento da superfície por espécies energéticas, como íons, neutros rápidos e mesmo elétrons, de acordo com a configuração adotada;
- A elevada reatividade do plasma permite que haja ativação da superfície durante o processo de limpeza;
- Possibilidade de proceder-se tratamentos superficiais, como nitretação por plasma [24] e revestimentos por PVD [44] na mesma câmara da limpeza;
- Os níveis de limpeza obtidos pelo plasma quando podem ser reproduzidos por outras técnicas implicam em custos elevados e/ou riscos à saúde e ao meio ambiente.

Como em todo processo de fabricação, há também dificuldades a serem superadas na implementação da limpeza por plasma. De fato, a maior de todas as limitações é o desconhecimento dos mecanismos de interação do plasma com as complexas moléculas de contaminante, dificuldade esta que motivou o presente trabalho. Outras dificuldades vêm sendo reportadas por autores que se dispuseram a estudar a limpeza por plasma, e são apresentadas a seguir, começando pela recontaminação das superfícies.

A vantagem apresentada pelos sistemas de limpeza a vácuo de promover a constante renovação da atmosfera, demanda um bom planejamento do sistema de bombeamento quando a limpeza envolver grandes superfícies e, portanto, grandes quantidades de contaminantes orgânicos. Num primeiro trabalho, em pequenas amostras, Belkind [28] cita esta vantagem, mas em um trabalho seguinte, em um reator piloto industrial [29], o autor deparou-se com o inconveniente da recontaminação das superfícies limpas por plasma. Belkind sugere, para

limpeza de grandes áreas, a utilização de sistemas de limpeza múltiplos interligados, mas com sistemas de bombeamento independentes.

Outra forma de recontaminação observada nos trabalhos de limpeza por plasma é aquela que ocorre após a exposição da superfície limpa ao ar. Este fenômeno pode ser especialmente inconveniente, pois a superfície processada pode estar ativada e assim ligar-se mais fortemente aos contaminantes da atmosfera. Por esta razão é desejável promover a limpeza na câmara onde será realizado o tratamento. Quando isto não é possível a limpeza deve chegar a um nível tal que, após exposta ao ar e recontaminada, a superfície possa ser facilmente limpa na câmara do processamento final.

Citamos ainda outras desvantagens, ou limitações atuais da técnica:

- Como nos demais processos por plasma, o custo de implantação da limpeza por plasma é elevado se comparado aos outros métodos de limpeza;
- Nos trabalhos em baixa pressão a taxa de remoção de contaminantes orgânicos é relativamente baixa;
- Como o nível de contaminação de uma superfície ao final de sua fabricação pode ser elevado (o carbono residual pode chegar a algumas g.m^{-2}), operações prévias de limpeza podem ser necessárias. Além do inconveniente das baixas taxas de remoção, já citado, há o problema da geração e manutenção do vácuo na presença de maiores quantidades de substâncias voláteis;
- Gases reativos, como o oxigênio, podem promover reações indesejadas com a superfície;
- Elevações de temperatura do contaminante podem resultar em sua reticulação e conseqüente formação de um filme de “passivação”;

- Uma vez que a superfície limpa por plasma está sujeita a ativação, a recontaminação que ocorre pela exposição ao ar pode ser severa;

2.4 Estudo dos mecanismos de limpeza por plasma

Como visto até aqui, a complexidade dos contaminantes orgânicos e a grande variedade de espécies reativas geradas no plasma, são fatores que dificultam a compreensão dos mecanismos de limpeza por plasma. Têm-se ainda, além das diversas configurações de reatores, uma boa diversidade de fenômenos que ocorrem durante o ataque das sujidades pelo plasma.

Vossen [22] propôs a ocorrência de quatro fenômenos na limpeza por plasma:

- Pulverização física;
- Pulverização química;
- Evaporação favorecida pelo aquecimento;
- Modificação do substrato.

Imediatamente, poder-se-ia adicionar a estes o favorecimento à evaporação de alguns componentes voláteis do contaminante, que ocorre quando de sua exposição às baixas pressões empregadas em boa parte dos tratamentos por plasma. Este fenômeno foi por nós observado em um estudo não publicado, onde a substância orgânica utilizada foi o octadeceno ($C_{18}H_{36}$). Durante a preparação de um ensaio, quando uma amostra deste material foi colocada na câmara do reator, sua simples sujeição ao vácuo (~ 50 mTorr) à temperatura ambiente por algumas horas foi suficiente para sua evaporação quase completa. A evaporação dos contaminantes é ainda potencializada pelo aquecimento até a temperatura de processamento.

Strohmeier [45] propôs que, em um plasma de oxigênio, a limpeza se dá pela formação de espécies voláteis, como o CO, o CO₂ e a H₂O, que são facilmente removidos pelo sistema de vácuo. O autor, no entanto, limitou-se a fazer apenas a proposição, afirmando que a grande variedade de espécies iônicas e radicalares do plasma torna complexa a análise. Esta é também a idéia apresentada por Belkind [28], mas também neste trabalho o emprego de óleos comerciais, cuja composição é variada (e geralmente desconhecida pelo utilizador) impediu a descrição de mecanismos.

Frequentemente apresentado como principal espécie ativa nas descargas de oxigênio, o oxigênio atômico é também citado por Belkind [29] como responsável pela limpeza por plasma. O autor afirma que a taxa de remoção do óleo por tochas de plasma de oxigênio é controlada pelo fluxo desta espécie dirigido contra a superfície do substrato. Com base neste pressuposto Belkind adicionou CF₄ ao plasma de O₂, pois segundo Walkup e colaboradores (*apud* ref. 22 de [29]) pequenas adições de CF₄ ao plasma de O₂ podem elevar a concentração de oxigênio atômico algumas vezes. Este procedimento mostrou-se efetivo no processamento de Belkind, mas apenas a descarga O₂ + 3% CF₄ é comparada com a descarga de O₂ puro. Contudo, não são apresentadas medidas que associem a concentração de oxigênio atômico à suas medidas de limpeza (XPS e ângulo de contato com a água).

Outro estudo apresenta o oxigênio atômico como responsável pela degradação de um polímero no plasma. Mozetic e colaboradores [42] estudaram a limpeza por plasma de oxigênio de componentes de alumínio, aplicando pulsos de radiofrequência com duração de 5 s, com intervalos de 1 min, para evitar o aquecimento da amostra. Os autores propuseram um monitoramento do decréscimo de espessura de um polímero (nitrocelulose) sobre um substrato de alumínio, com o tempo. Os experimentos mostram uma taxa de redução de espessura de 0,8 nm/s, levando a uma taxa de remoção de átomos de carbono de $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas de

densidade dos íons O^+ e do átomo O , com sondas duplas e sondas catalíticas, indicam $N_{\text{O}^+}=1 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ e $N_{\text{O}}=3,2 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$. Nas condições experimentais de Mozetic os fluxos de O^+ e do átomo O são, respectivamente, de 2×10^{18} e 4×10^{23} espécies. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Por essa razão, os autores concluíram então que, não o íon mas, o átomo de oxigênio é responsável pela remoção do carbono e, portanto, pela limpeza.

A efetividade do ataque químico do contaminante pelo plasma pôde ser testada nos trabalhos realizados no LSGS de Nancy-França. Estudando a interação de pós-descargas de argônio e nitrogênio com substratos metálicos contaminados por substâncias orgânicas Mezerette e colaboradores [33] observaram que os tempos de limpeza eram de 3 a 4 ordens de grandeza maiores que os tempos calculados por modelos de recombinação de átomos da fase gasosa com partículas adsorvidas quimicamente na superfície. Ou seja, os mecanismos de limpeza envolvem escalas de tempo superiores aos do ataque químico por nitrogênio.

Sendo que na pós-descarga não há pulverização catódica, e que havendo evaporação favorecida pelo aquecimento esta ativará ainda mais o processo de limpeza, pode-se esperar que o ataque químico daquelas amostras tenha resultado em modificações, não apenas no substrato mas, sobretudo no contaminante.

A complexidade dos contaminantes, no entanto, é um entrave a verificação desta hipótese. Para contornar esta dificuldade uma molécula modelo, o hexatriacontano, foi empregada em uma série de estudos do LSGS [35-37]. Esta substância, que será descrita detalhadamente no capítulo 3, também vem sendo usada em outros estudos fundamentais da interação do plasma com moléculas orgânicas [52-56].

Para Egitto [52-53] a quebra da ligação C-C é resultado da recombinação de dois átomos de oxigênio na superfície, recebendo esta o excedente de energia. Leonard e colaboradores [54] sugerem que a recombinação do oxigênio atômico na superfície de um polímero pode fornecer

energia suficiente para quebrar as ligações C-C (347 kJ.mol^{-1}) e C-H (412 kJ.mol^{-1})¹⁰ uma vez que dispõe $5,1 \text{ eV}$ (492 kJ.mol^{-1})¹¹. Contudo, os modelos de dinâmica molecular apresentados por Cacciatore [57] indicam que a maior parte da energia liberada na recombinação é absorvida nos modos vibracionais e rotacionais pela molécula formada e apenas uma pequena fração é convertida em fluxo de calor para a superfície.

Estudando várias moléculas orgânicas Normand [58] sugeriu que o ataque se inicia pela abstração de um átomo de hidrogênio por um átomo de oxigênio. Ainda assim, se a ligação C-H se quebra para formação do OH, a continuidade da reação do radical formado é que determinará se o material sofrerá gravura ou funcionalização. Para haver uma perda significativa de massa há necessidade de partir-se a cadeia em seu “esqueleto”, ou seja, nas ligações C-C. O autor cita, como possível mecanismo para quebra destas ligações a *β -scission*, tendo como material de estudo o polipropileno.

Para o hexatriacontano os trabalhos do LSGS de Nancy-França trazem importantes esclarecimentos. Nos trabalhos de Hody e colaboradores [36-37] amostras de hexatriacontano ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) foram submetidas a pós-descargas de nitrogênio e oxigênio. Os autores mostram que, além do oxigênio atômico, o oxigênio molecular toma parte nas reações que levam à gravura desta molécula orgânica.

A Tabela 2.5 apresenta taxas de gravura do hexatriacontano em diferentes configurações. Obviamente estas diferenças levam a velocidades de reações distintas, mas algumas considerações podem ser feitas entre estes tratamentos, como apresentado por Belmonte. O resultado produzido pelo oxigênio atômico sobre a gravura do hexatriacontano, é muito menor

¹⁰ Entalpia média de ligação, disponível em http://www.webchem.net/notes/how_far/enthalpy/enthalpy_diagrams.htm

¹¹ Considerando fator de conversão $1 \text{ eV} = 96.48530891$, segundo http://en.wikibooks.org/wiki/Mathematics_for_chemistry/Units_and_dimensions

do que o apresentado para sua exposição à radiação VUV sob fluxo de O₂, como visto nos trabalhos de Wertheimer [55][56]. Outros resultados como os de Clouet [59] e Murillo [27] apontam taxas ainda mais elevadas. Uma vez que para estes últimos trabalha-se na região da descarga, ainda que a radiação UV e VUV não seja tão grande quanto aquela aplicada por Wertheimer, acrescenta-se os efeitos de bombardeamento. A combinação de todos estes fenômenos poderia ser considerada a razão da gravura mais acentuada. No entanto um resultado surpreendente é apresentado por Belmonte e colaboradores. Os autores observaram resultados superiores aqueles citados por Wertheimer para combinação de VUV e O₂ e mesmo superior aos trabalhos em descarga RF citados na Tabela 2.5. O autor leva em consideração em suas conclusões o efeito conjunto do oxigênio atômico e molecular.

Tabela 2.5 - Comparação das taxas de gravura do hexatriacontano em diferentes trabalhos.

Meio de tratamento	Taxa de gravura [$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]	Autores
Fluxo de oxigênio atômico	~ 1	Wertheimer et al. [55]
Fluxo de O ₂ + radiação VUV	~ 100	Wertheimer et al. [56]
Plasma RF de O ₂	~ 1000	Clouet et al. [59]
Plasma RF de O ₂	~ 3000	Murillo et al. [27]
Pós-descarga Microondas de O ₂	~ 5	Normand et al. [58]
Pós-descarga Microondas de O ₂	~ 5000	Belmonte et al. [35]

Enquanto nas amostras de Wertheimer espera-se que o início do processo de gravura do hexatriacontano dê-se pela quebra das ligações C-H ao serem irradiadas por UV e VUV, nas

amostras de Belmonte esta quebra é devida à abstração de átomos de hidrogênio em interação com o oxigênio atômico. Na sequência, as reações do radical formado com a atmosfera determinarão a gravura ou a funcionalização do hexatriacontano. Segundo Belmonte o balanço entre O e O₂ é o parâmetro chave para este controle.

Ao comparar o trabalho de Belmonte com o de Normand e colaboradores [60], também em pós-descarga microondas de oxigênio observa-se uma diferença de 3 ordens de grandeza nas taxas de gravura. Belmonte mediu uma concentração de oxigênio atômico de 10^{15} cm^{-3} em seu trabalho. No caso de Normand, a concentração é estimada entre 4×10^{13} a $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. A primeira vista esta maior concentração de oxigênio atômico poderia ser a explicação para as diferentes velocidades de tratamento. Porém, isto iria contrariar o observado por Wertheimer. Outra informação a ser considerada é que no mesmo trabalho Belmonte obteve-se efeitos de tratamento completamente diferentes ao utilizar diferentes misturas $x\text{N}_2+y\text{O}_2$ que resultavam em concentrações similares de oxigênio atômico.

As condições de realização das experiências talvez sejam a explicação para a discrepância de resultados. As principais diferenças experimentais do trabalho de Normand referem-se à pressão 40 Pa contra 400 Pa e vazão do gás, 30 sccm contra 1000 sccm. A amostra tratada por Normand tinha tamanho superior, 50 cm^2 contra 15 cm^2 da amostra de Belmonte. Nestas condições, considerando o exposto, pode ter havido uma insuficiência de espécies ativas no trabalho de Normand e conseqüente velocidade de gravura inferior.

2.4.1 Interação Plasma-Molécula orgânica – Outros parâmetros de Influência

Outros fenômenos presentes nas descargas podem ser considerados como possíveis

influências a interação do plasma com uma molécula orgânica, sendo então importante sua menção.

2.4.1.a. Bombardeamento

No presente trabalho, onde a amostra foi tratada em uma pós-descarga, não há efeitos de bombardeamento eletrônico ou iônico. No entanto, é de extrema importância descrever como estes fenômenos, característicos dos tratamentos por plasma, podem influenciar a remoção de um contaminante.

Bombardeamento eletrônico

Holland [43] observou a recontaminação de superfícies de vidro limpas por plasma quando estas amostras estavam colocadas próximas à bainha catódica, e que este efeito indesejável não se produzia quando as amostras estavam na coluna positiva. Segundo Holland, este fenômeno estava associado ao bombardeamento da superfície por elétrons energéticos vindos da bainha catódica.

Belkind comparou amostras processadas em duas configurações: no ânodo e em potencial flutuante [28] observando uma limpeza mais efetiva das amostras na primeira condição. O autor atribuiu este efeito ao bombardeio eletrônico do anodo, que causa um aumento da temperatura da amostra.

Bombardeamento iônico

Vossen e colaboradores [22] estudaram o efeito da energia dos íons durante a gravura por pulverização em RF, e verificaram que o aumento da energia dos íons bombardeando o substrato

faz diminuir seu nível de contaminação. Kominiak e colaboradores [23] concordam com Vossen e indicam que em plasma DC uma pequena contaminação residual foi observada (cerca de 20 monocamadas) e para energias de bombardeamento mais elevadas em um plasma RF a contaminação foi indetectável por sua técnica de caracterização. Vossen alerta que os efeitos de recontaminação e limpeza para amostras sujeitas respectivamente ao bombardeio eletrônico ou iônico, como observado por Holland[43], nem sempre se reproduzem. O autor também estudou o posicionamento da amostra em diferentes regiões da descarga e verificou uma série de inconvenientes em utilizar a amostra como cátodo. Nesta condição o autor observou uma concorrência entre limpeza e recontaminação, e que esta última ocorre rapidamente, na forma de retrodeposição¹². Para Vossen, uma vez que a amostra encontra-se no cátodo e os íons positivos e os neutros rápidos acelerados virão em sua direção, estes colidirão com os contaminantes recém eliminados da superfície e os impelirão de volta a ela. Vossen indicou ainda, como possíveis meios de recontaminação, a re-pulverização de contaminantes que foram arrancados e se depositaram nas paredes do reator e a atração eletrostática de contaminantes que venham a ser ionizados no volume gasoso. O autor indica também a possibilidade de haver retrodeposição de contaminante em função da geometria da peça que está sendo limpa. Por fim, o autor observou que na condição de cátodo a amostra está sujeita a condições de arrancamento heterogêneo, pois o contaminante pode formar micro-máscaras. Assim, em alguns pontos a superfície estará exposta à gravura e noutros “protegida” pelo contaminante. Como resultado tem-se a formação de cones na superfície, influenciando em sua rugosidade.

Korzec [6] destaca que o bombardeamento iônico aumenta a velocidade de limpeza através de pulverização catódica, aceleração da taxa de difusão, aumento da transferência de espécies ativas para a superfície do substrato e aumento da taxa de remoção dos produtos de reação. Obviamente estes fenômenos serão limitados às condições de processamento.

¹² Do inglês *backscattering*

O efeito combinado de bombardeamento e ataque químico é apresentado no trabalho de Steffen [26], que utilizou diferentes gases para a limpeza por plasma: Ar, H₂ e O₂. O hidrogênio é conhecidamente um gás reativo, mas devido a seu baixo peso molecular é pouco efetivo na pulverização catódica. Já o argônio, que tem peso molecular mais elevado (40 uma) e pode promover um maior arrancamento de material, não é reativo. No entanto, ao trabalhar com oxigênio Steffen observou uma taxa de gravura muito superior e atribuiu este fato à influência de íons energéticos em presença de um gás reativo.

2.4.1.b. Temperatura

A evaporação de componentes voláteis de óleos e lubrificantes é facilitada quando se trabalha a pressão reduzida. Este feito pode ser ainda mais pronunciado se é acompanhado de elevação da temperatura. Se por um lado o aumento da temperatura favorece as reações de limpeza, ele pode desencadear a reticulação das cadeias carbônicas que compõem o contaminante.

Os substratos metálicos normalmente não apresentam restrições quanto à temperatura em que a limpeza é realizada. Os aços sujeitos a alguma perda de propriedade mecânica com o aquecimento seriam aqueles que foram temperados. No entanto, temperaturas de revenido de aços situam-se, geralmente, acima dos 180 °C. Para a maior parte das ligas de alumínio temperaturas da ordem de 150 °C podem ser suportadas sem dano às suas propriedades mecânicas. O que se observa na prática é que os contaminantes orgânicos tendem a polimerizar-se quando aquecidos. Se a polimerização se dá em velocidade superior à gravura tem-se a criação de um filme polimérico que, uma vez formado, precisará de muito mais energia para ser removido. Assim, a máxima temperatura admitida para a limpeza é dada pela natureza do óleo

[28]. Em seus trabalhos Belkind relata que a eficiência da limpeza é aumentada pela elevação da temperatura. No entanto, Belkind processou as amostras em apenas duas temperaturas diferentes: 27°C e 150°C. Num segundo trabalho [29] o autor refaz a afirmação sem, contudo, indicar a que temperatura são processadas as amostras. A única indicação dada neste sentido é que amostras metálicas mais espessas (0,28 mm), sujeitas as mesmas condições de processamento, estariam em temperaturas inferiores a outras de menor espessura (0,13 mm) para as quais o processo de limpeza mostrou-se mais efetivo.

O trabalho de Korzec [6] apresenta de forma resumida o efeito da temperatura na limpeza por plasma. Korzec realizou a limpeza por plasma a diferentes temperaturas do substrato, usando a medição de ângulo de contato com a água para avaliar seus efeitos sobre a qualidade da limpeza. Apesar da imprecisão deste método de medida, Korzec observou um considerável aumento de molhabilidade quando a amostra é processada a 120°C ($= 1^\circ$) se comparado à amostra tratada a 100°C ($= 20^\circ$). Para as temperaturas de 150°C e 200°C o autor relata um progressivo aumento do ângulo de contato com a água. O autor também reporta o surgimento de um filme colorido na superfície da amostra, atribuindo este aspecto à formação de óxido.

2.4.2 Estudos de limpeza em pós-descarga

Ao final desta revisão bibliográfica, fica evidente que ainda há muito progresso a ser feito na compreensão dos mecanismos de limpeza por plasma. Mesmo considerando os estudos de interação entre o plasma e os polímeros, restam lacunas na compreensão dos fenômenos pelos quais o plasma ataca e modifica uma molécula orgânica. É neste ponto que está inserido o presente trabalho, onde pretende-se contribuir para descrição dos fenômenos e caminhos de

reação presentes na limpeza por plasma.

Uma maneira de ganhar entendimento sobre os mecanismos atuantes no plasma é realizar estudos em pós-descarga. Em uma descarga muitos fenômenos ocorrem paralelamente. Espécies atômicas, moleculares e radicalares reagem com as superfícies. Também espécies carregadas, íons e elétrons promovem interações com elevada energia. Além destes fenômenos, a região da descarga é caracterizada pela emissão de luz, muitas vezes com elevada emissão de UV. Essa complexidade é multiplicada quando a superfície exposta ao plasma é uma molécula orgânica. Este elevado número de parâmetros dificulta análises dos mecanismos de interação. Por esta razão no presente trabalho fez-se a opção por trabalhar na pós-descarga. Na pós-descarga os caminhos de reação são limitados, pois não há espécies carregadas. Com isso isola-se parte dos efeitos reacionais, e pode-se compreender melhor a influência das espécies atômicas neutras e excitadas na interação com a superfície.

Supiot [61] determinou, em seu trabalho com nitrogênio, 4 regiões diferentes na pós-descarga: Espaço de sobra, *pink afterglow* ou ionização secundária, zona intermediária e pós-descarga distante. Para o nitrogênio tais transições são detectadas visualmente, pois as regiões de ionização secundária e da zona intermediária são caracterizadas por emissões específicas no espectro visível. Mas para outros gases, como no caso da mistura Ar-O₂, tais transições podem não ser observadas.

Um critério mais geral para definir a transição entre a descarga e a pós-descarga é através da energia média dos íons. Schiller e Kulisch [62] propõem valores de $E_{\text{transição}} = 3,5$ eV para o argônio e $E_{\text{transição}} = 5$ eV para o nitrogênio. Esta definição de regiões torna-se mais importante quando se atua na pós-descarga próxima. Já a transição para a pós-descarga distante, que por definição é livre de espécies carregadas, é facilmente relacionada com a queda concentração de íons.

No presente trabalho as amostras foram posicionadas na pós-descarga distante, também chamada de pós-descarga de Lewis-Rayleigh.

Esta denominação foi dada por Kaplan [63] em homenagem aos pesquisadores P. Lewis, que foi o primeiro a estudar esta região e Lord Rayleigh, que se dedicou a estudá-la. Esta região se caracteriza por:

- Ausência total de íons e elétrons;
- Destruição das partículas excitadas com tempo de vida curto;
- Relaxação radiativa;
- Presença de estados metaestáveis, neutros e radicais de tempo de vida longo.

Nestas condições as espécies ativas presentes são de origem neutra ou metaestável, para estes últimos a existência é limitada por seu tempo de vida. Comparativamente à região da descarga tem-se um número menor de possibilidades, o que permite uma melhor compreensão da interação da fase gasosa com a amostra orgânica. Por outro lado, os resultados destes estudos formarão uma base para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na descarga.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais usados neste trabalho, o meio de tratamento e as formas de análise, tanto da pós-descarga quanto do material processado.

3.1 Materiais

No presente trabalho, que visa compreender os mecanismos de limpeza por plasma, fez-se a opção de usar como contaminante uma molécula orgânica padrão, uma vez que os óleos e demais contaminantes orgânicos comercialmente usados são formados por misturas diversas. Além disso, como anteriormente discutido, muitas funções químicas diferentes estão presentes em sua composição. Somam-se ainda a estas dificuldades as diferentes propriedades físicas apresentadas por cada componente, o que se traduz, por exemplo, em taxas de evaporação diferenciadas. Tais fatores poderiam comprometer a qualidade das medidas, tornando impraticável qualquer análise das transformações sofridas pelo material.

Por esta razão, nos experimentos realizados neste trabalho utilizou-se como material a ser degradado um alcano de cadeia linear, o hexatriacontano, doravante abreviado por HTC, cuja fórmula molecular é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$, comumente apresentado como $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$. Esta molécula é usada como modelo de contaminante orgânico em diversos estudos de limpeza por plasma [3, 5, 27, 36, 37] e também como modelo para o polietileno de alta, ou ultra-alta, densidade [55, 56, 59, 64].

Sendo um alcano, o HTC possui apenas ligações simples dos tipos C-C e C-H, que são covalentes. Estas ligações químicas são fortes conferindo ao material uma boa estabilidade

química, vindo deste fato o nome que designa comercialmente essa classe de substâncias, as *parafinas*, do latim *parum+affinis*, que poderia ser compreendido como pouco reativo [65].

O HTC foi adquirido junto à companhia *Sigma-Aldrich*, com pureza de 98%. Os 2% de impureza referem-se a outros hidrocarbonetos e água. Como será visto na apresentação e discussão dos resultados, a presença destas impurezas não trouxe qualquer inconveniente em nossos trabalhos. Na Tabela 3.1 são apresentadas as propriedades físicas deste material.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas do hexatriacontano

Propriedade	Valor
Peso molecular	506,99 uma [66]
Ponto de Fusão	348,15 K [66]
Ponto de ebulição	638,15 K a 1 Torr [66]
Transformações de fase	345 K de cristalina III para cristalina II [67] 346 K de cristalina II para cristalina I [67] 348 K de cristalina I para líquido [67]

Os gases utilizados nos tratamentos por plasma foram o argônio, *Arcal 1*, e o oxigênio, *alfagaz 1*, fornecidos pela companhia *Air Liquide*. A pureza dos gases, informada pelo fornecedor, é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição dos gases usados nos tratamentos por plasma¹³

Gás	Pureza	Composição
Argônio	99,997%	O ₂ 4 ppm N ₂ 10 ppm H ₂ 5 ppm C _n H _m 3ppm H ₂ O 3 ppm CO ₂ 5 ppm
Oxigênio	99,995%	H ₂ O < 3 ppm C _n H _m < 0,5 ppm

Nos experimentos de titulação por NO foi também utilizada uma mistura Ar+1,4%NO. Neste caso o NO é diluído por questões de segurança.

¹³ Dados da Air Liquide.

3.2 Meio de tratamento

A opção em trabalhar na pós-descarga distante foi devida a sua simplicidade no que se refere à variedade de espécies presentes. Belmonte [32] destaca que nesta região, com menor diversidade de espécies, e na ausência de alguns fenômenos presentes nas descargas (como o bombardeio iônico/eletrônico, a radiação UV, ...), os caminhos de reação são mais restritos e permitem uma melhor identificação dos mecanismos em ação em um dado tratamento.

3.3 Montagem experimental

A montagem experimental é apresentada na Figura 3.1. Ela é constituída por quatro sistemas: o reator de descarga, o reator de pós-descarga, o sistema de alimentação dos gases e o sistema de bombeamento (ou de vácuo).

No reator de descarga o plasma é criado em um tubo cilíndrico de quartzo de 5 mm de diâmetro interno, quando exposto à microondas de 2,45 GHz através de uma guia de onda *Surfatron*®. A fonte de microondas utilizada neste trabalho permite variações de potência até 200W. Um fluxo de ar comprimido é utilizado para resfriamento do tubo de descarga, enquanto que a *Surfatron* é resfriada com água.

A partir daí os gases fluem para um tubo cilíndrico de *Pyrex* de 28 mm de diâmetro e 1000 mm de comprimento, a 450 mm do plasma, que constitui o reator de pós-descarga. Neste reator as amostras são posicionadas a 450 mm do final do tubo de sílica, ou seja, a 900mm do plasma. Nas condições de pressão e vazão utilizadas no presente trabalho, considerando a velocidade média do escoamento, uma partícula partindo do plasma leva cerca de 10^{-2} a 10^{-1} s para atingir à amostra. A pressão de trabalho era medida nesta câmara, utilizando-se um medidor

do tipo Pirani, com indicador digital. A medida da temperatura da amostra foi realizada através de um termopar tipo K, colocado em seu interior. Um sistema de aquecimento por resistência elétrica era colocado em torno do tubo de pós-descarga, na região equivalente ao posicionamento da amostra. Para experimentos onde se desejou manter a amostra a baixa temperatura foi utilizado um sistema de resfriamento por circulação de água, em torno do sistema de aquecimento.

O sistema de alimentação de gases é composto por uma central de gases e do sistema de controle de fluxo, onde fluxímetros (*mass flow controllers*) de 1000 sccm (calibrado com N₂) para o argônio e 300 sccm (calibrado com N₂) para o oxigênio foram utilizados. Em todos os tratamentos de hexatriacontano utilizou-se uma mistura padrão de 900 sccm de argônio e 100 sccm de oxigênio. Na montagem experimental de titulação por NO foi utilizado ainda um fluxímetro de 300 sccm para a mistura Ar-1,4% NO. Esta mistura gasosa era introduzida já na pós-descarga através de uma entrada auxiliar. A entrada auxiliar tinha em sua extremidade um dispersor, cuja utilização favorece a boa mistura dos gases provenientes da descarga e deste fluxo adicional.

Por fim, o sistema de bombeamento, ou de vácuo, era constituído de uma bomba mecânica marca *Leybold*, modelo *Trivac D40B*, com capacidade de fluxo de 40 m³/h. Um óleo especial para utilização no bombeamento de oxigênio foi empregado por questões de segurança. O controle de pressão era realizado manualmente através da válvula de esfera V₁ posicionada no final do reator de pós-descarga.

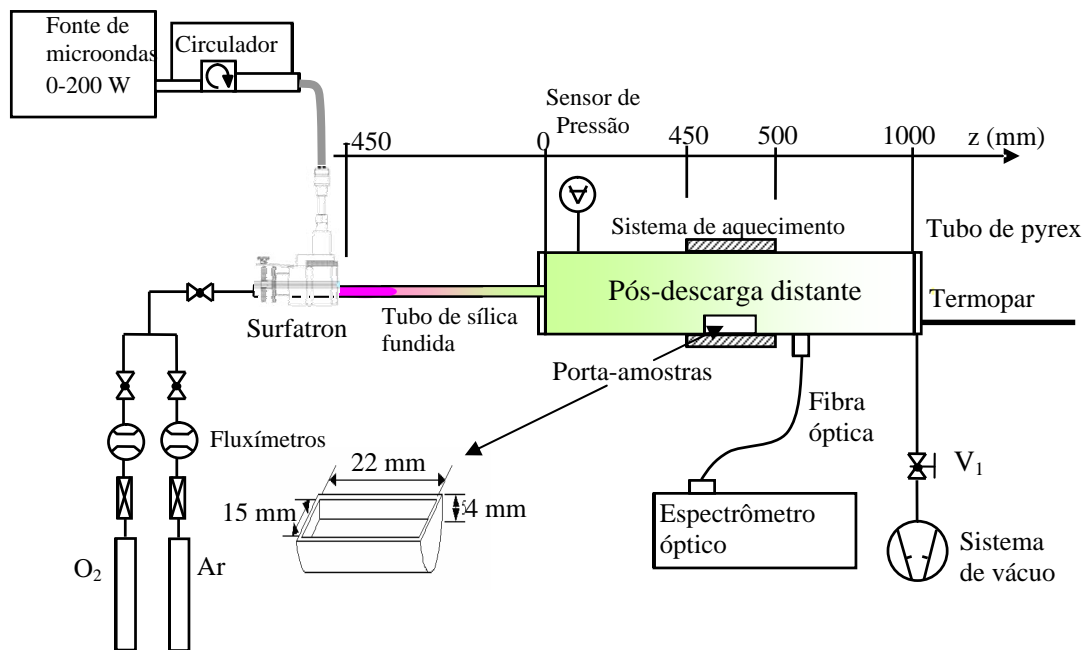


Figura 3.1 - Montagem experimental para tratamento das amostras em pós-descarga.

Detalhe: porta-amostra em teflon.

Para verificar as condições de escoamento na região de tratamento foi utilizada uma pós-descarga de argônio-nitrogênio nas condições de vazão e pressão usadas nos tratamentos e tendo o porta-amostras (grande) posicionado na região de trabalho. A Figura 3.2 é uma fotografia deste procedimento onde se observa, pela homogeneidade da emissão, um escoamento laminar.

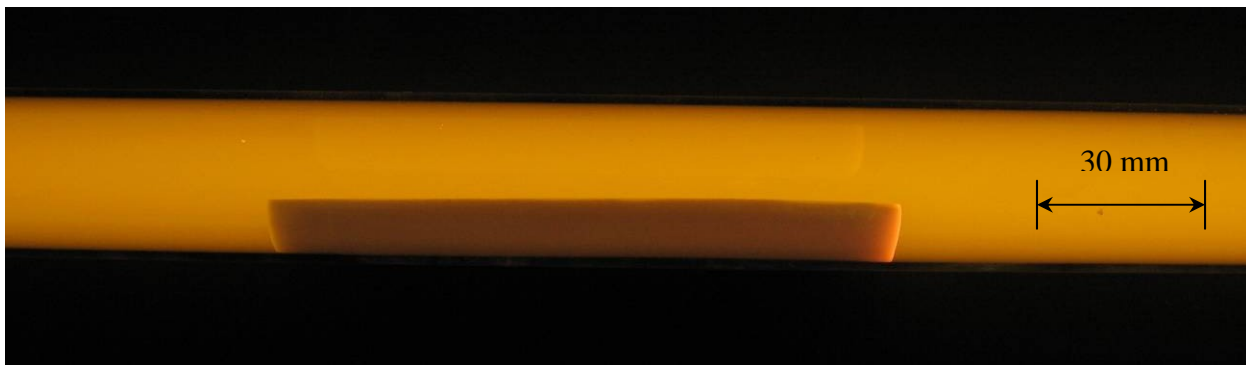


Figura 3.2 - Fotografia do porta-amostras em pós-descarga de Ar-N₂ para avaliação das condições de escoamento.

3.4 Preparação das amostras

Os resultados dos primeiros ensaios realizados mostraram que o tamanho do porta amostra não deve ser muito longo, pois o consumo rápido de espécies ativas da pós-descarga pelo HTC pode conduzir a um tratamento heterogêneo ao longo da amostra. Portanto, o comprimento útil do porta amostra, antes de 100 mm, foi reduzido para 22 mm. A superfície sólida do HTC em contato com a pós-descarga era de $22 \times 15 = 330 \text{ mm}^2$ e sua profundidade 4 mm, como pode ser observado na Figura 3.1. Com esta modificação observou-se que o tratamento do HTC acontecia de maneira homogênea e que a quantidade de material processada (por amostra) era suficiente para as análises químicas.

A preparação das amostras é aqui descrita: primeiramente, uma carga de aproximadamente 1,2 g de HTC era fundida e vazada no porta amostras. O material escolhido para o porta -amostras foi o Teflon, que tem baixo coeficiente de recombinação para os átomos de oxigênio. Para minimizar o gradiente de temperatura durante a solidificação, o que poderia resultar em heterogeneidades estruturais na amostra, as mesmas eram cobertas com uma tampa em teflon logo após o vazamento permanecendo cobertas até atingirem a temperatura ambiente. Antes de sua introdução na câmara do reator, as amostras eram pesadas em uma balança analítica com incerteza de medição de $\pm 0,0001 \text{ g}$. Sempre eram realizadas três medidas de massa, esperando-se 30 s para estabilização da leitura e 30 s de intervalo entre cada leitura.

Já no reator, cada amostra era coberta com uma proteção de Teflon para evitar sua exposição à pós-descarga antes de se atingir a temperatura do tratamento. Além disso, era necessário aguardar-se que o plasma se estabilizasse, garantindo as mesmas condições iniciais em cada ensaio. A remoção desta proteção era realizada 20 minutos após haver ligado a

descarga. Para permitir a movimentação desta proteção no interior do reator um imã, fixado na parte superior da tampa, era atraído por um campo magnético externo.

3.5 Estudo da cinética de tratamento

Os tratamentos do HTC foram realizados seguindo-se estudos de sua cinética de reação com a pós-descarga. A avaliação mais imediata do resultado de cada tratamento foi realizada pela medição da taxa de variação de massa, TVM, expressa em $\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, assim calculada:

$$TVM = \frac{1}{A} \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

onde A é a área da amostra, exposta à pós-descarga

Δm é a variação de massa entre o início e o final do ensaio, dada por:

$$\Delta m = m_f - m_i$$

e Δt é o tempo de exposição da amostra à pós-descarga.

Foram realizadas séries de medidas da TVM com tempos de processamento de até 120 minutos, para duas temperaturas de início do tratamento, (313 ± 2) K e (333 ± 2) K. Nestes experimentos não houve controle externo da temperatura durante a exposição da amostra à pós-descarga. Após a remoção da tampa de teflon o sistema de aquecimento externo era desligado e a amostra era aquecida pela energia entregue nas reações de superfície.

Noutra série de medidas foi estudada a influência da temperatura da amostra, numa faixa de 293 a 338 K. A cada ensaio a temperatura era mantida constante¹⁴, através dos sistemas de aquecimento e resfriamento, em processamentos de 60 min de duração.

A influência da potência aplicada ($P_{\text{aplicada}} = P_{\text{Nominal}} - P_{\text{Refletida}}$) foi avaliada em duas evoluções temporais da TVM, com temperatura de início de tratamento de 333 K, em dois

¹⁴ Com tolerância de ± 3 K

níveis, $P_{\text{aplicada}} = 60 \text{ W}$ e $P_{\text{aplicada}} = 140 \text{ W}$. Estas curvas foram comparadas com a evolução temporal da TVM anteriormente mencionada, onde $P_{\text{aplicada}} = 100 \text{ W}$.

Em todos estes ensaios as amostras foram posicionadas a 900 mm do plasma. Nos estudos cinéticos todos os tratamentos foram realizados a 400 Pa sob fluxo de 1000 sccm da mistura gasosa $\text{Ar}(900\text{sccm}) + \text{O}_2(100\text{sccm})$.

Durante os ensaios monitorou-se a descarga, por espectroscopia de emissão óptica, coletando a luz através de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro óptico. Esta e outras análises da pós-descarga utilizadas neste trabalho serão descritas a seguir.

Após os ensaios as amostras eram novamente pesadas, e cortadas para encaminhamento para análise da composição e para cromatografia de permeação em gel (SEC¹⁵). As condições para realização destas análises são apresentadas na sequência.

3.6 Estudo da pós-descarga Ar-O₂

Uma das ênfases do presente trabalho foi nas técnicas de diagnóstico da pós-descarga. Além do monitoramento por espectroscopia óptica das espécies do oxigênio que permitiu, inclusive, simular a temperatura rotacional do gás, foram utilizadas técnicas de absorção de infravermelho, titulação de NO e absorção de ultravioleta, as quais são descritas a seguir.

3.6.1. Espectroscopia de absorção de infravermelho

Uma série de experimentos foi conduzida para análise dos produtos de reação entre o HTC e a pós-descarga, através da espectroscopia de absorção de radiação infravermelha do volume gasoso, bem acima das amostras. Para realização desta técnica foi necessária uma adaptação da montagem experimental, que é apresentada na Figura 3.3. Uma conexão metálica

¹⁵ SEC, do inglês *Steric exclusion chromatography* ou *size exclusion chromatography*

em forma de cruz foi utilizada para manutenção das condições de escoamento (pressão e vazão), numa disposição geométrica que permitiu a incidência da luz infravermelha perpendicularmente a este fluxo e sua captação no lado oposto. As janelas correspondentes à entrada e saída do infravermelho eram constituídas de fluoreto de cálcio (CaF_2), protegidas por escotilhas que eram mantidas fechadas fora dos momentos de aquisição dos espectros, minimizando sua contaminação.

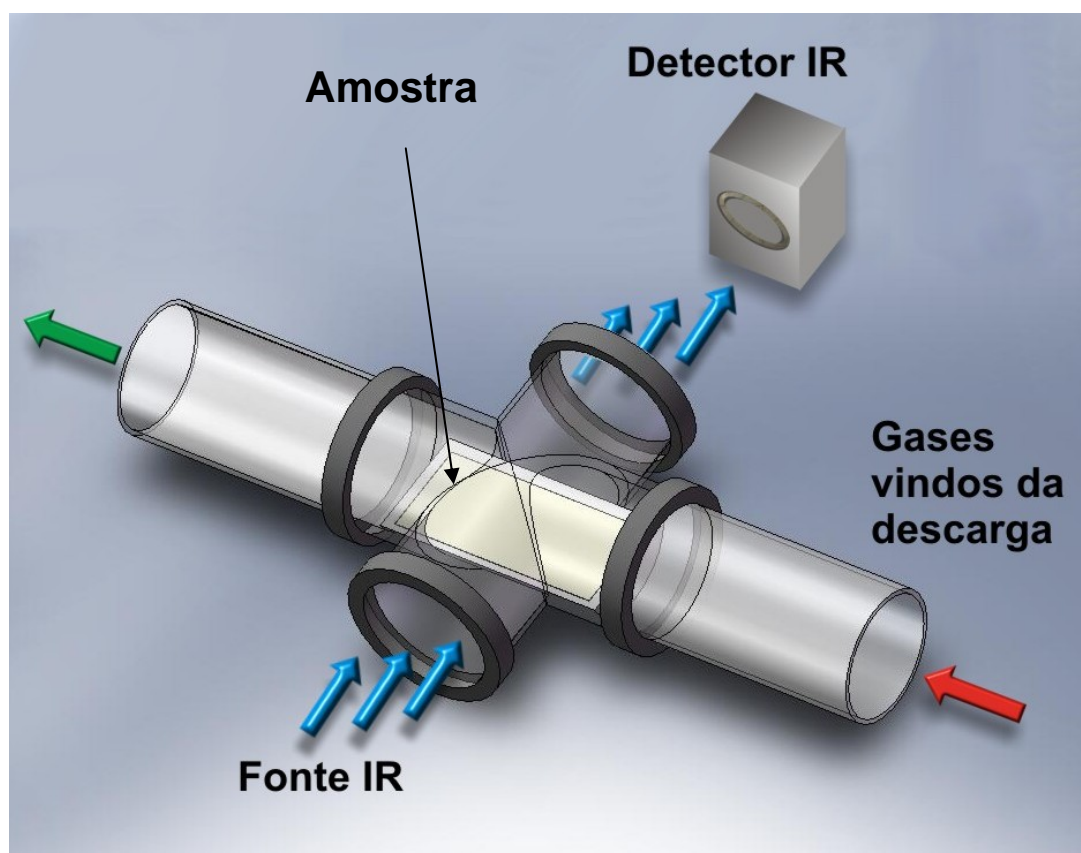


Figura 3.3- Representação esquemática da modificação experimental durante as medidas de espectroscopia de absorção de infravermelho *in situ*. Apenas a título de ilustração a conexão metálica em forma de cruz foi desenhada transparente.

O espectrômetro usado foi um Thermo Nicolet 870 FTIR, com um detector MCT remoto, que ficava do lado oposto da montagem. A resolução espectral escolhida para estes experimentos foi de 2 cm^{-1} , e cada espectro de absorção foi adquirido através de 40 varreduras de maneira a

aumentar a razão sinal/ruído. Os espectros de absorção foram adquiridos na região de 500 a 5000 cm^{-1} . Durante as análises, no entanto, uma atenção especial é dada a região entre 900 e 1200 cm^{-1} , que correspondem às vibrações do “esqueleto” do HTC [3], referentes aos grupos CH_2 [68].

O sistema de aquecimento foi montado diretamente sobre o componente metálico. Desta forma o calor era transferido para amostra de maneira mais eficiente que na condição normal da montagem original, podendo acelerar a reação entre a pós-descarga e o HTC. Por outro lado, uma superfície metálica aquecida apresenta coeficientes de recombinação das espécies ativas mais elevado, diminuindo a concentração das espécies que entregam calor ao HTC em reações de superfície, contrabalançando o efeito anterior. Evidentemente os valores da cinética reacional desta montagem não são comparados diretamente com os das amostras processadas na condição original. O objetivo da utilização desta técnica foi identificar reações através de seus produtos.

3.6.2. Espectroscopia de emissão óptica

A técnica de espectroscopia de emissão óptica é comumente empregada em descargas elétricas para evidenciar processos de excitação e relaxação espontânea, com emissão de fótons, sendo possível caracterizar diferentes espécies atômicas, moleculares e radicalares presentes no meio. De maneira análoga, numa pós-descarga, onde ocorrem fenômenos de relaxação, pode-se captar a radiação luminosa decorrente destes processos para sua investigação.

Como na montagem experimental da Figura 3.1 a câmara de pós-descarga era constituída de um tubo de Pyrex, foi possível posicionar a fibra óptica em praticamente qualquer região de seu comprimento. Apenas na região do sistema de aquecimento havia restrições. Por essa razão a fibra óptica era então posicionada ou imediatamente antes, ou imediatamente após o sistema de

aquecimento. O espectrômetro óptico utilizado foi um *Jobin-Yvon*, modelo *Triax 550*, equipado com um detector CCD.

Para a mistura Ar-O₂ nas condições experimentais utilizadas em nosso trabalho foram detectadas três diferentes emissões referentes ao oxigênio, a saber:

1. **3090Å - O₂ (c¹Σ_u⁻) - O₂ (X³Σ_g⁻) - Herzberg II**



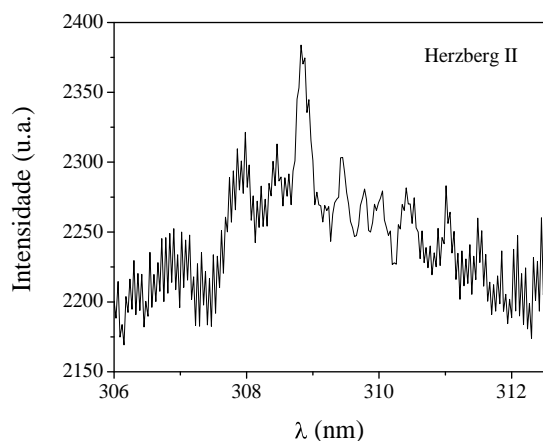
2. **5577Å - O(¹S) - O(¹D) - Green airglow**



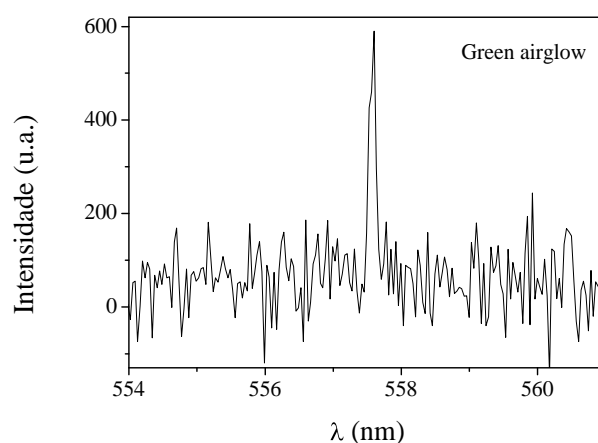
3. **7620Å - O₂ (b¹Σ_g⁺) - O₂ (X³Σ_g⁻) - Atmospheric A-band**



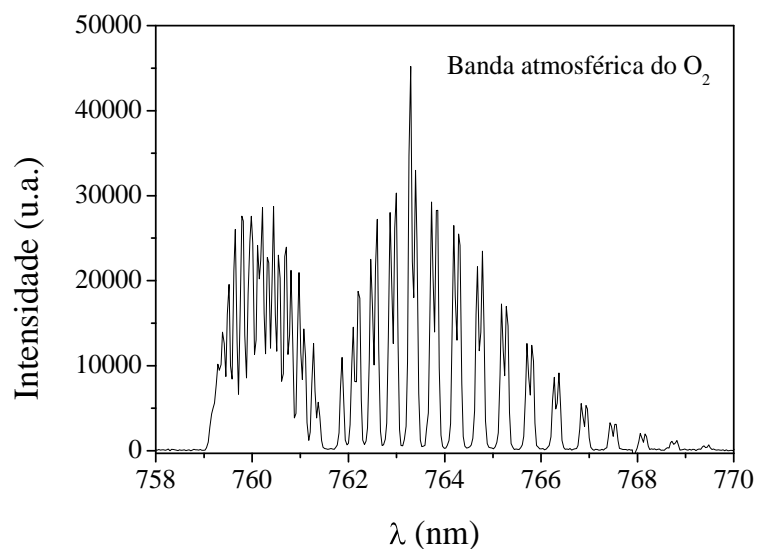
Os espectros destas emissões, a partir dos dados experimentais do presente trabalho, são apresentados na Figura 3.4. Como pode ser observado, estas emissões têm intensidades baixas e, portanto, precisam de tempos de aquisição elevados. Destas três, a emissão da banda atmosférica foi a que se mostrou mais viável para os estudos desta pós-descarga nas condições utilizadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4 - Emissões dos sistemas do oxigênio observadas na pós-descarga. (a) Herzberg II, (b) Green airglow e (c) Banda atmosférica do oxigênio.

Em todas as medidas cobriu-se o tubo da pós-descarga para evitar a influência da luminosidade externa. Mesmo a medida mais intensa da banda atmosférica era prejudicada pela luz do dia, pois a absorção desta banda é observada nos espectros da luz solar.

a. Medida da temperatura rotacional do oxigênio

A partir do espectro da banda atmosférica A do oxigênio, $O_2 (b^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow X_3\Sigma_g^-, v'=0)$ apresentado na Figura 3.4c, pode-se calcular sua temperatura através da simulação de seu espectro rotacional,. Segundo Touzeau [72] esta medida pode ser adotada como a temperatura do gás, sendo, portanto, um importante parâmetro para as análises das reações entre a pós-descarga e o HTC.

Para esta simulação foi utilizado um algoritmo utilizando coeficientes das transições a partir dos dados de Slanger [70] e de Touzeau [72].

A aquisição dos espectros de emissão com finalidade de simulação da temperatura rotacional foi realizada em duas posições do reator de pós-descarga: imediatamente antes da amostra e imediatamente após ela, respectivamente nas posições $z \sim 450$ mm e $z \sim 500$ mm da Figura 3.1.

Uma vez que a mistura gasosa continha argônio houve uma contribuição neste espectro devido à transição do Ar a 763,5 nm. Ela coincide com a transição $J'=10$ do ramo P_Q da banda atmosférica do oxigênio. Para evitar a contaminação dos resultados de temperatura rotacional este pico foi retirado da simulação, sem comprometer a qualidade das medidas.

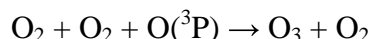
3.6.3. Titulação por NO

O método de titulação por NO é utilizado em diversos trabalhos para dosagem do oxigênio atômico[73-76]. Este método se baseia em reações de quimiluminescência que podem ocorrer em uma pós-descarga onde se adiciona o monóxido de nitrogênio. A descrição detalhada deste método é apresentada no Anexo I. No presente trabalho, além da medida da concentração de oxigênio atômico nas condições utilizadas para o processamento do HTC, estudou-se a influência de pressão sobre a formação desta espécie.

3.6.4. Espectroscopia por absorção de ultravioleta

Uma espécie reativa potencialmente presente nas pós-descargas de oxigênio é o ozônio.

Sua formação se dá, principalmente por [77]:



Uma maneira de medir a concentração desta espécie é através da absorção de radiação UV. O sistema que foi empregado para esta medida é apresentado de maneira esquemática na Figura 3.5. Este sistema é composto de uma fonte de luz UV, o meio de medida e o sistema de captação e medida da radiação UV que atravessou o meio.

A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada H1, de 55W, alimentada por uma fonte DC estabilizada. Para evitar instabilidades causadas por variações de temperatura da lâmpada utilizou-se uma blindagem térmica, com uma pequena abertura para saída do feixe de luz. Esta fonte foi testada e apresentou bastante estável, com variação máxima de intensidade de UV de $\pm 0,15\%$. Durante as medidas esta oscilação aparece como um ruído muito baixo e estável, sendo desconsiderado nas medidas.

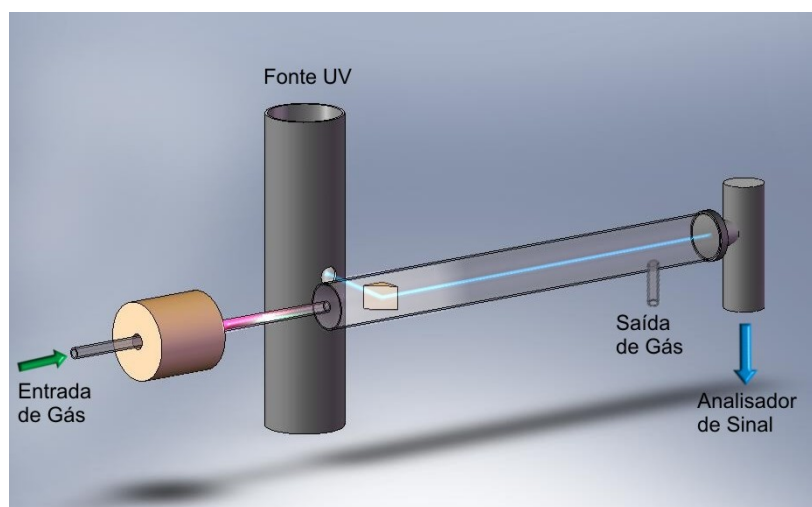


Figura 3.5 - Representação esquemática da montagem experimental para dosagem de ozônio por absorção de UV.

O sistema de captação e medida da radiação UV era composto de um filtro óptico, uma fotomultiplicadora (com fonte de alimentação estabilizada) e um conversor analógico-digital para registro das medidas. A característica de transmissão do filtro óptico utilizado é apresentada juntamente com a seção de choque do ozônio para absorção de UV, na Figura 3.6.

O método consiste em, primeiramente, obter a medida da radiação UV quando a descarga está desligada, nas condições de fluxo e pressão que serão usadas para a descarga acesa. Na seqüência, o plasma é ligado e faz-se nova medida da radiação UV. A configuração geométrica do reator de pós-descarga e do sistema de medição de absorção de UV usados nesse trabalho permite que parte da radiação UV gerada pelo plasma seja captada na fotomultiplicadora. Com isso, foi necessário medir a radiação emitida pelo plasma a cada ponto de medida. Assim eram feitas as seguintes aquisições:

I_L – intensidade de UV, com apenas a lâmpada ligada

I_{L+P} – intensidade de UV, com a lâmpada e o plasma ligados

I_P – intensidade de UV com plasma ligado e a lâmpada coberta por anteparo

A concentração de ozônio é então calculada a partir da Lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I_{L+P} - I_P}{I_L} = e^{-\sigma \cdot N_{O_3} \cdot L}$$

onde: σ é a seção de choque de absorção de UV pelo ozônio

N_{O_3} é a concentração de ozônio

L é o comprimento de absorção

Como indicado na Figura 3.5 a utilização de um espelho e a disposição da fotomultiplicadora permitiram realizar a medida de absorção em praticamente todo o comprimento do tubo. Assim, a técnica é sensível mesmo para baixas concentrações de ozônio.

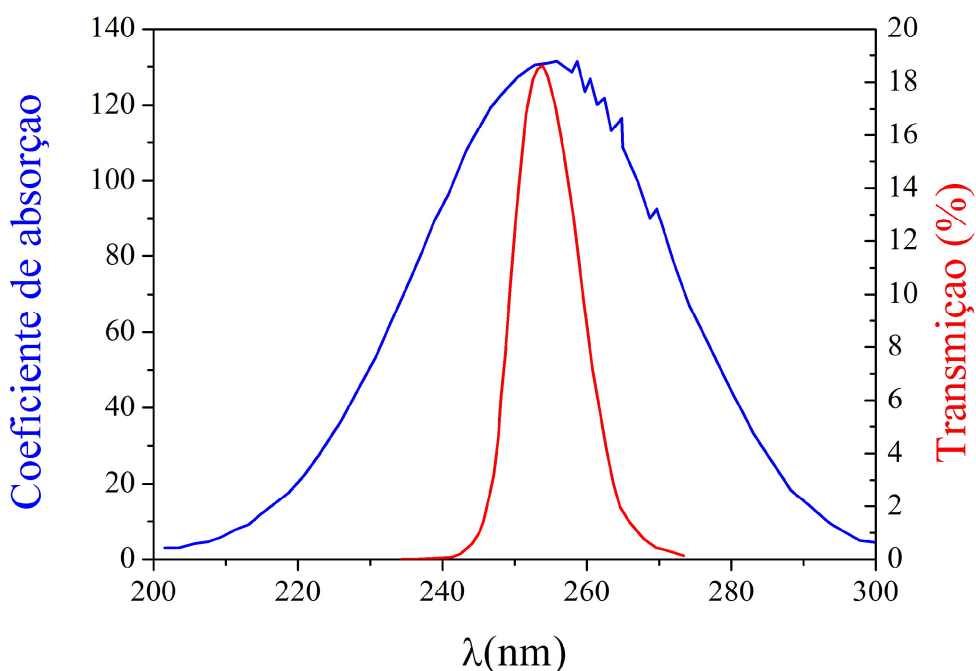


Figura 3.6 – Características do sistema de absorção de UV. Em azul apresenta-se a Banda de Hartley do ozônio, seção de choque entre 200 e 300 nm, adaptada de [78]; em vermelho é apresentada a curva de transmissão do filtro óptico utilizado na medida de absorção de UV.

Uma vez que a reação de formação de ozônio é mais efetiva para pressões elevadas, fez-se um estudo da produção desta espécie na pós-descarga, em função da pressão. Uma amostra foi também processada nas condições de máxima concentração de ozônio para verificar sua influência sobre a gravura ou funcionalização do HTC.

3.7 Análise química do material processado

As análises químicas das amostras processadas foram realizadas por serviços externos ao laboratório. Portanto, as técnicas empregadas não serão descritas detalhadamente. São apresentadas apenas as condições de cada análise.

3.7.1. Análise da composição química

A análise da composição química das amostras tratadas, ou seja: as concentrações de H, C e O, foi determinada por microanálise química com detecção coulométrica e catarométrica. Para estes ensaios, cortes¹⁶ das amostras tratadas eram enviados à central de análises do CNRS [79], que dispunha dos equipamentos. Dois tipos de seccionamento da amostra eram feitos para análise composicional. No primeiro tipo de corte analisou-se a amostras em toda sua espessura, enquanto que no segundo amostras foi ainda seccionada em quatro fatias, segundo a profundidade.

3.7.2. Cromatografia de permeação em gel

As análises de cromatografia por permeação em gel, ou SEC, foram realizadas no *Laboratoire Polymères, Colloïdes, Interfaces*, da *Université du Maine*, em *Le Mans* – França, pela pesquisadora Dra. Fabienne Poncin-Epaillard. Para cada amostra enviada para análise composicional foi realizado um corte similar para análise por SEC.

Na SEC, usando tetrahidrofurano como solvente, foi possível determinar o nível de oxidação dos subprodutos da transformação do HTC. A calibração foi realizada com um alcano de cadeia normal com 120 carbonos. Foi utilizada uma bomba isocrática (Gilson 302), um injetor automático (Gilson 234), um refractômetro diferencial (Waters R410) e um detector UV (Spectra Physics UV1000) e uma coluna de 600 mm (PL gel 100 A – Polymer Lab). O solvente utilizado era de padrão analítico 8 THF (SDS, Peypin, France), vazão de 1 cm³/min, utilizado à temperatura ambiente em volume de injeção de 0,1 cm³. A aquisição de dados e seu tratamento foi realizada usando um software específico, desenvolvido em Le Mans pela equipe da Dra. Fabienne Poncin-Epaillard.

¹⁶ Cada corte pesava cerca de 20 mg.

3.8 Tratamento do HTC na pós-descarga de um plasma pulsado

Como última etapa experimental deste trabalho, testou-se a hipótese de pulsar o plasma para controle da gravura do HTC. A fonte de microondas usada no trabalho permite ser controlada por um sinal externo, sendo que a intensidade deste sinal, de 0 a 5 V controla a potência entregue de 0 a 200 W, numa relação linear. Pode-se então pulsar o plasma através de um sinal de controle, que a fonte reproduz até uma frequência máxima de 10 kHz.

Nesta montagem experimental foi utilizado um gerador de forma de onda, como fonte do sinal de pilotagem, e um osciloscópio para medição do sinal. Resultados preliminares mostraram que a potência nominal de 160 W (aprox. 130 W de potência efetiva) foi a que permitiu a variação dos parâmetros do pulso, frequência e *duty cycle*¹⁷, em faixas mais amplas.

Foi estudada a evolução temporal da variação de massa das amostras nestes processamentos. Foram também estudados os efeitos da variação de temperatura da amostra.

¹⁷ Relação entre o tempo ligado e o período total.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste são abordados, primeiramente, alguns resultados preliminares. Tais resultados, mesmo não sendo conclusivos, auxiliaram no delineamento experimental e entendimento geral da interação entre a pós-descarga e o HTC. Na sequência são abordados os resultados dos experimentos de cinética reacional, onde são tratadas as evidências de transformações do material e sua relação com a formação e consumo das espécies presentes na pós-descarga. Por fim, apresenta-se os resultados relativos aos experimentos na pós-descarga quando o plasma é pulsado. Em todo o texto são discutidos os mecanismos identificados nesta interação.

4.1 Resultados Preliminares

Os resultados dos primeiros ensaios realizados mostraram que o tamanho do porta amostra não deve ser muito longo, pois o consumo rápido de espécies ativas na pós-descarga pode conduzir a um tratamento heterogêneo ao longo da amostra. Nestes ensaios ocorria a fusão do HTC, mas esta era limitada a apenas uma parte da amostra, como apresentado na Figura 4.1. Também observou-se que a porção fundida situava-se sempre na região da entrada dos gases, de acordo com seu fluxo.

Além disso, de acordo com a temperatura de tratamento a fusão da amostra não se iniciava sempre no mesmo momento, sendo seu surgimento mais rápido para as temperaturas mais elevadas. Outra observação é que a porção fundida era maior para temperaturas de tratamento mais elevadas. Desta forma, além do ataque ao HTC acontecer de maneira heterogênea, numa fase líquida e noutra sólida, a cada tratamento havia uma proporção diferente entre as fases fundida e não fundida.

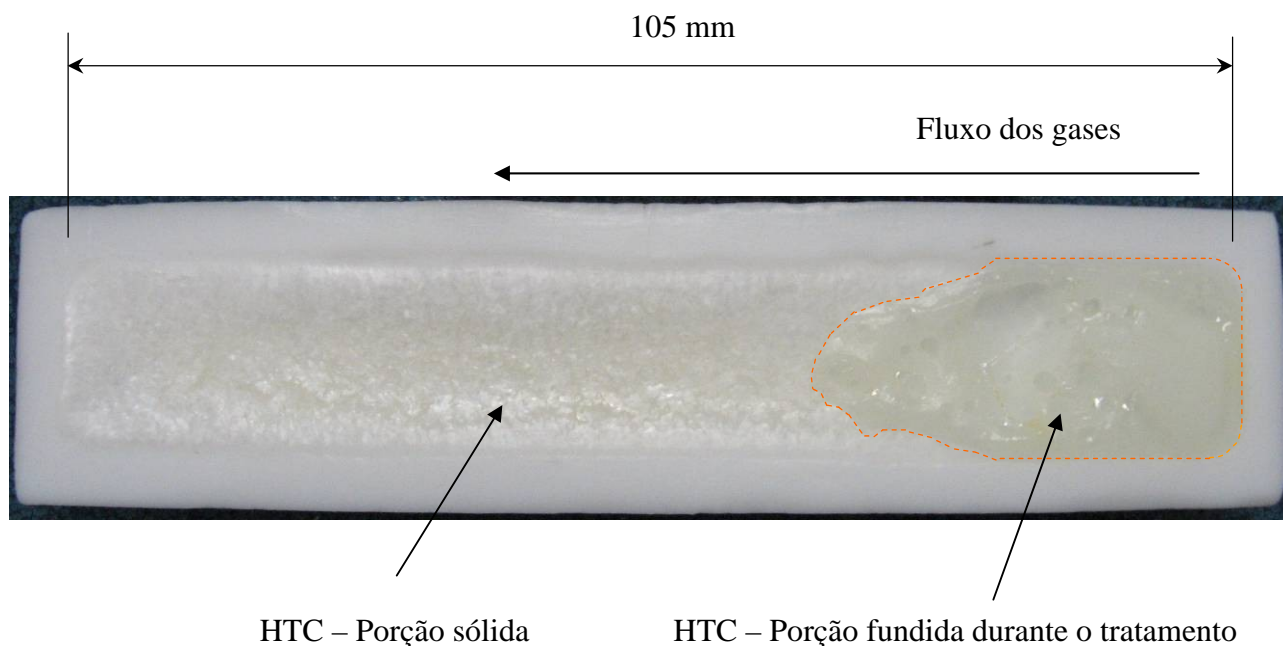


Figura 4.1 - Amostra de HTC parcialmente fundida durante o tratamento em pós-descarga de Ar-O₂. A interface entre as regiões fundida e não fundida é destacada pela linha tracejada.

Os resultados destas variações podem ser vistos nas Figuras 4.2a e 4.2b. A Figura 4.2a refere-se aos tratamentos com duração de duas horas, enquanto que os tratamentos cujos resultados são apresentados na Figura 4.2b encerraram-se tão logo foi observado o início da fusão.

No primeiro caso observa-se dois comportamentos distintos. Para as temperaturas mais baixas a amostra é gravada, enquanto que para as temperaturas mais elevadas há ganho de massa. A medida que a temperatura aumenta há uma diminuição da velocidade de gravura. Observa-se que o ganho de massa pela amostra está relacionado com o surgimento da fase líquida. Nos tratamentos em que a amostra se manteve sempre sólida a TVM foi praticamente constante com a temperatura, a exceção da amostra tratada a 323 K, que apresentou uma TVM mais elevada. À curta duração desta última experiência, no entanto, está associada uma menor variação absoluta

de massa, aumentando a participação do erro pela medida de massa. Parece haver, nos casos de fusão parcial da amostra, a competição entre os fenômenos de gravura e funcionalização.

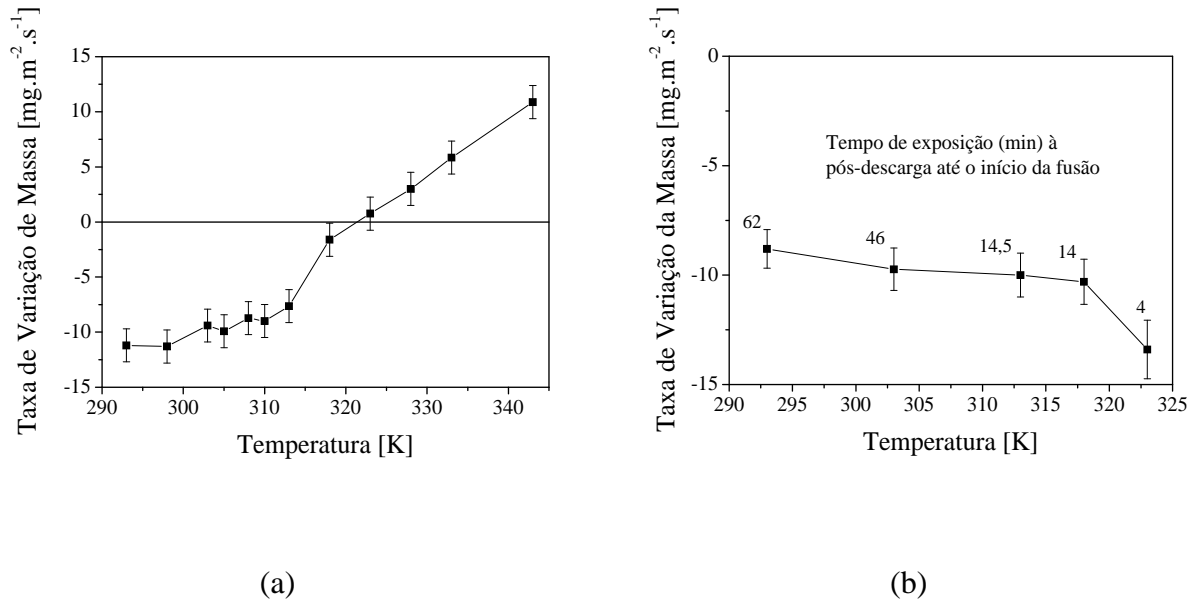


Figura 4.2 - Taxas de variação de massa de amostras de HTC processadas em pós-descarga Ar- O_2 (com porta amostra grande). (a) Tempo de tratamento $t=120$ min; (b) Amostras expostas à pós-descarga até o início da fusão. O tempo de duração, em minutos, de cada tratamento é indicado acima do ponto experimental.

As diferentes proporções e durações da fase líquida a cada ensaio comprometeram a compreensão dos fenômenos. Optou-se, portanto, em reduzir o comprimento do porta amostra, antes de 100 mm, para 22 mm. Mesmo com a redução a quantidade de HTC processada em cada amostra foi suficiente para as análises e resultou em tratamentos homogêneos.

4.2 Estudos da cinética reacional

4.2.1 Temperatura da amostra e da fase gasosa

Durante os ensaios a temperatura da amostra mostrou-se um parâmetro importante para o entendimento dos mecanismos de degradação do HTC. Conforme apresentado no capítulo 3, antes do início do ensaio a amostra era aquecida por um sistema de resistências posicionado em torno do tubo de Pyrex. Uma vez que a amostra era exposta a pós-descarga, apesar do desligamento do sistema de aquecimento, sua temperatura subia imediatamente. A fusão da amostra tinha início logo após a remoção da tampa que a cobria durante os períodos de aquecimento e estabilização, mesmo sendo a temperatura medida na amostra significativamente inferior aos 348 K referidos como ponto de fusão do HTC. À medida que a temperatura subia, a fusão progredia cobrindo toda a superfície da amostra e, em geral, todo seu volume. Este aspecto da transformação do material será discutido na sequência.

Foram estudados tratamentos em duas temperaturas iniciais, 313 K (40°C) e 333 K (60°C). Como pode ser visto na Figura 4.3, a temperatura máxima atingida pela amostra foi praticamente a mesma, cerca de 375K (102°C), nos dois casos. Após atingir seu valor máximo a temperatura da amostra mantinha-se relativamente estável por aproximadamente 20 minutos tanto para $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$, quanto para $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$. Em seguida uma queda abrupta da temperatura é observada e a amostra é resfriada até uma temperatura um pouco superior a de início do ensaio. Apesar da similaridade de comportamento das amostras para as duas condições iniciais, observa-se que para $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$ os eventos de chegada a temperatura máxima e queda brusca da temperatura ocorrem um pouco mais tarde.

Uma vez que estes experimentos foram realizados numa pós-descarga, uma possível explicação para este aquecimento seria que o gás vem aquecido da descarga e cede calor à amostra. Todavia, se isto estivesse acontecendo, uma vez que as condições da descarga são

mantidas ao longo do ensaio, não haveria motivo para queda da temperatura enquanto a amostra estava exposta à pós-descarga.

Ainda assim esta hipótese foi verificada experimentalmente, através da medida da temperatura rotacional do gás na pós-descarga. Esta medida foi feita pela simulação do espectro da banda atmosférica do oxigênio ($b^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v'=0$).

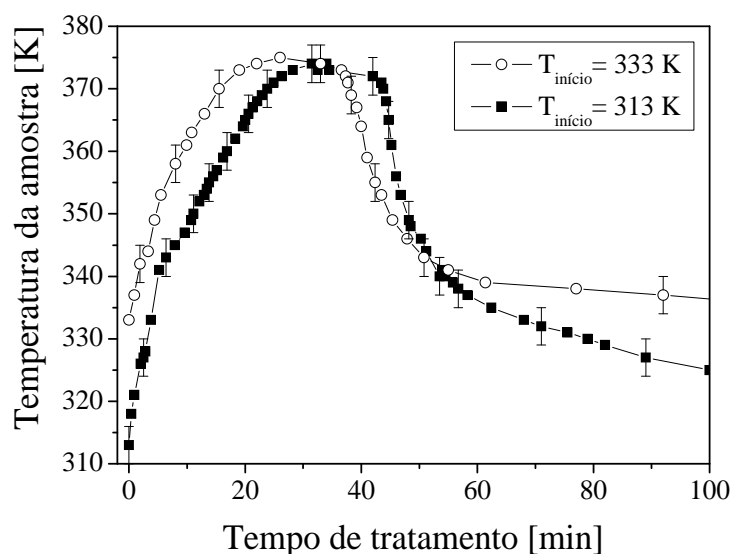


Figura 4.3 - Evolução da temperatura da amostra ao longo do ensaio, medida através de termopar em contato direto com o HTC. $t=0$ é o início do tratamento, definido pela remoção da tampa de teflon e conseqüente exposição da amostra à pós-descarga. Duas situações são apresentadas: uma iniciando o ensaio a 313 K e outra a 333 K. Três diferentes estágios são observados e apresentados no texto.

Apesar de este sistema requerer tempos de aquisição elevados, pois não é muito intenso, ele fornece uma estimativa confiável da temperatura do gás na pós-descarga [72]. Como foi utilizada uma mistura gasosa de argônio e oxigênio, para evitar a contaminação do espectro com uma possível contribuição de uma linha do argônio a 763,5 nm [80], removeu-se esta parte do espectro antes da simulação, como apresentado na Figura 4.4. Esta linha, se presente, poderia

aumentar a intensidade da emissão da transição $J'=10$ do ramo P_Q da banda atmosférica. De fato, na pós-descarga em presença de oxigênio não deve haver mais metaestáveis de argônio, e sua presença no espectro medido deve-se, possivelmente, a reflexão da radiação proveniente da descarga.

Na Figura 4.4 observa-se o bom ajuste entre os dados experimentais, representado pela linha preta e o espectro da simulação, representado pela linha vermelha. Este bom acordo dá confiabilidade às medidas.

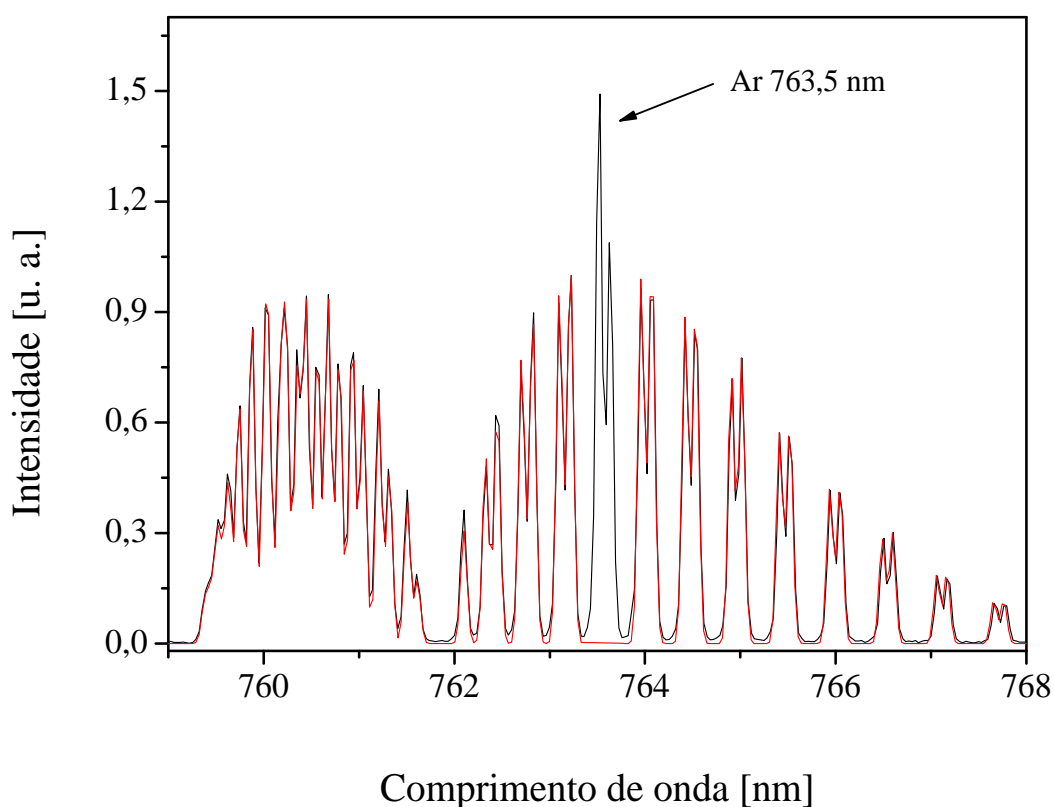


Figura 4.4 - Espectro da banda atmosférica do oxigênio ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$). Em preto está o espectro experimental, e em vermelho o espectro simulado. No detalhe é destacada a linha do argônio a 763,5 nm que coincide com a transição $J'=10$ do ramo P_Q da banda atmosférica.

Para verificar a temperatura rotacional na região de tratamento da amostra adquiriu-se o espectro da banda atmosférica do oxigênio em duas condições. Na primeira condição, uma amostra de HTC era posicionada na região de tratamento ($d=450\text{mm}^{18}$) e a fibra óptica captava a luz acima da amostra. Na segunda condição o porta amostra era retirado e a fibra óptica era mantida na mesma posição da medida anterior. É importante ressaltar que o procedimento experimental adotado foi um pouco diferente daquele utilizado para as demais experiências de cinética reacional, onde cada tratamento era precedido de uma etapa de aquecimento da amostra e de um período de 20 min para estabilização da descarga. Nestes, para medida da temperatura rotacional, suprimiu-se esta etapa de preparação. Assim, na Figura 4.5 $t=0$ corresponde à ignição da descarga, e não à remoção da tampa de teflon, que deixou de ser utilizada apenas nestes ensaios.

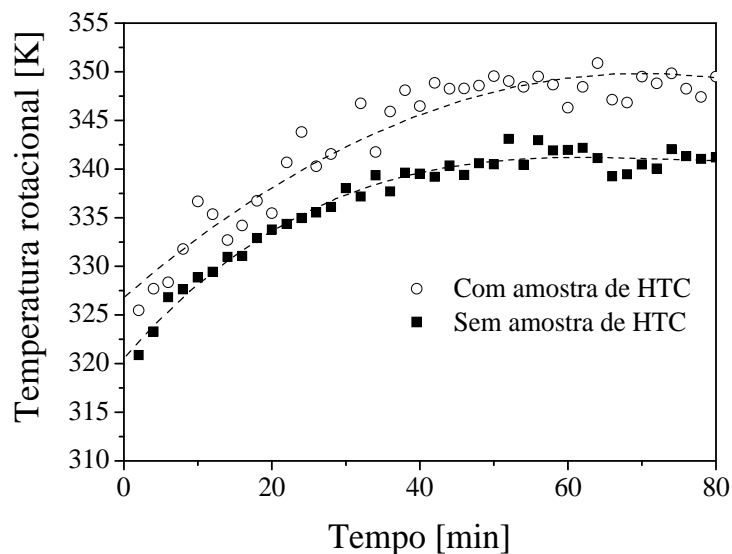


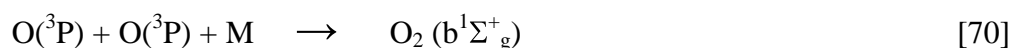
Figura 4.5 - Evolução temporal da temperatura do gás com e sem amostra de HTC no reator de pós-descarga. Nestas medidas apenas, $t=0$ corresponde à ignição do plasma e não a remoção da tampa de teflon, que não foi usada como nas demais medidas.

¹⁸ Ver Figura 3.1

As medidas de temperatura rotacional mostram que a temperatura do gás é significativamente mais baixa que a temperatura da amostra, como indicam as curvas da Figura 4.5. Apesar de nos primeiros instantes haver uma grande proximidade entre os valores de temperatura rotacional nas duas situações, observa-se um contínuo aquecimento da fase gasosa quando o porta amostra com HTC está presente. Com o decorrer da experiência observa-se que a temperatura do gás na condição sem amostra é mais baixa (~ 8 K).

Então o que ocorre é que o gás também é aquecido quando interage com a amostra. Na verdade as reações de superfície, entre a pós-descarga e o HTC, são uma fonte significativa de energia térmica para as amostras, fazendo-as aquecerem consideravelmente e até mesmo o gás da pós-descarga é desta maneira aquecido.

A correlação deste aquecimento com as reações de superfície pode ser observada quando se acompanha a intensidade da emissão da banda atmosférica do oxigênio durante o tratamento do HTC em pós-descarga. A banda atmosférica do oxigênio é excitada, principalmente, por uma reação à três corpos envolvendo dois átomos de oxigênio:



Na Figura 4.6 são apresentadas as evoluções da intensidade da banda atmosférica do oxigênio a 760 nm e da temperatura da amostra. De acordo com a reação acima a radiação emitida quando o estado $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ retorna ao estado fundamental $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$, é proporcional ao quadrado da concentração do $\text{O}(^3\text{P})$.

Com base no exposto e na evolução da temperatura da amostra e da intensidade da referida emissão, pode-se afirmar que há uma clara correlação entre o consumo do oxigênio atômico e a temperatura da amostra, e consequentemente a transformação do HTC. Para evidenciar que a queda de intensidade da emissão do sistema atmosférico nos instantes iniciais do tratamento se dá pelo consumo do oxigênio atômico que reage com o HTC, é apresentado no

detalhe do gráfico a evolução desta intensidade com e sem amostra. Na sequência do tratamento observa-se uma queda acentuada da temperatura, à qual está associada uma elevação da intensidade da emissão do sistema O_2 ($b^1\Sigma_g^+$). Observa-se que, mesmo sendo transientes, as transformações sofridas pelo HTC estão diretamente correlacionadas com o consumo do oxigênio atômico e com a temperatura da amostra, sendo estes parâmetros bons indicadores da evolução do tratamento.

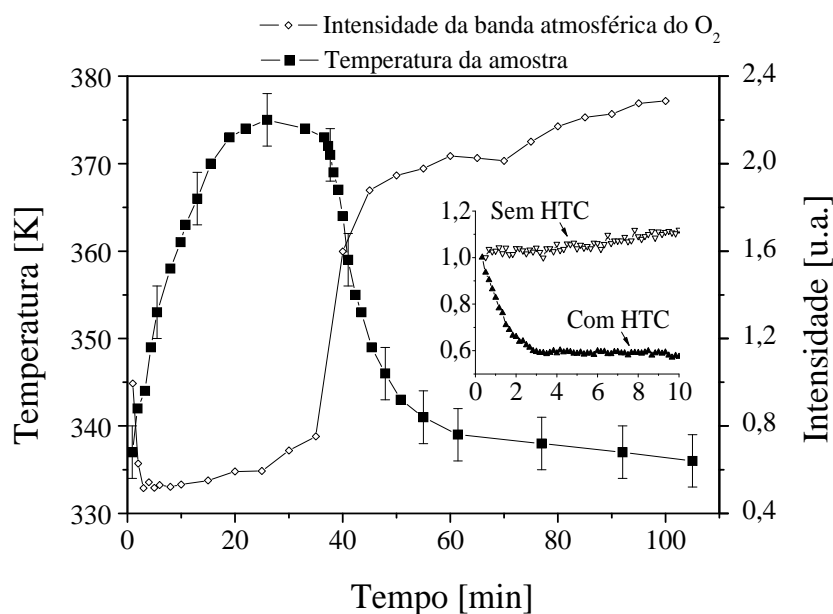


Figura 4.6 - Evolução da intensidade normalizada da banda atmosférica do oxigênio a 760 nm e da temperatura da amostra. Os primeiros 10 minutos aparecem destacados em outra escala, onde é apresentada a evolução da mesma emissão, com e sem amostra.

Agora que se estabeleceu esta correlação é necessário compreender quais as transformações sofridas pelo HTC quando de seu tratamento em pós-descarga.

4.2.2 Transformações do HTC

A variação de temperatura da amostra para as duas condições iniciais, conforme apresentado na Figura 4.3, é acompanhada por transformações drásticas do material nos primeiros 40 minutos de tratamento, como pode ser visto na Figura 4.7. A taxa de variação de massa, é dada como função do tempo de processamento. As transições visíveis que ocorrem ao longo do ensaio são indicadas no gráfico, onde destacam-se três regiões.

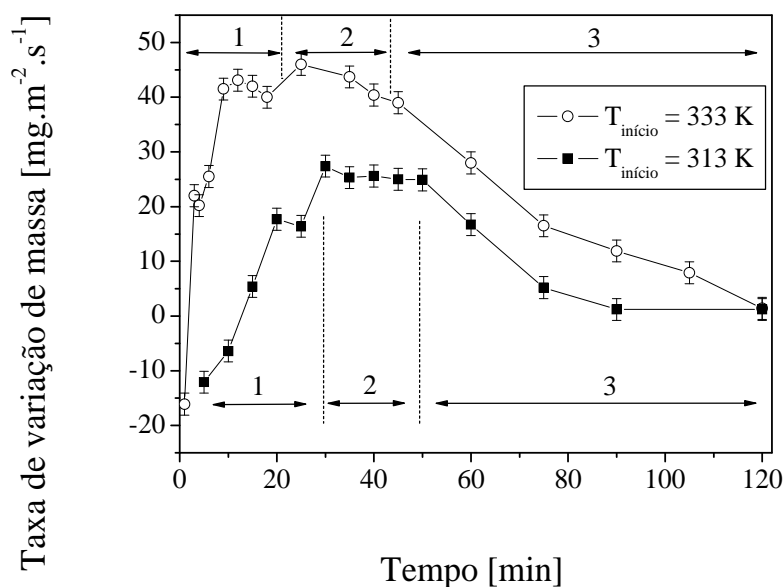


Figura 4.7 - Evolução da TVM das amostras durante o tratamento do HTC em função do tempo, a duas temperaturas iniciais. Três diferentes estágios observados no processamento são destacados em cada condição.

Durante os dois primeiros minutos a interação entre pós-descarga e HTC é muito forte e corresponde a taxas de gravura bastante elevadas. Na comparação das duas condições de temperatura inicial destaca-se o fato de a TVM máxima ser praticamente a metade quando a temperatura inicial é 20 K mais baixa. Isto é particularmente interessante uma vez que as

evoluções de temperatura são praticamente iguais. Esta não linearidade do tratamento será discutida na continuação do texto.

Com a continuidade do tratamento a TVM apresenta um crescimento acentuado, e em poucos instantes a amostra passa a ganhar massa. Este crescimento se dá ainda no primeiro estágio do tratamento. A seguir a TVM estabiliza-se por cerca de 20 minutos, onde é destacado o segundo estágio. Semelhante ao aquecimento observado nas amostras, o crescimento e a estabilização da TVM ocorrem um pouco mais tarde quando a temperatura inicial do tratamento é 313 K, em comparação com o tratamento iniciado a 333 K. No terceiro, e último, estágio observa-se a queda da TVM e a variação efetiva da massa das amostras expostas à pós-descarga durante 120 minutos é praticamente nula.

Estes três estágios identificados durante o processamento são ilustradas na 4.8, e podem ser assim descritos:

Primeiro Estágio

Logo após o início do tratamento, a fusão do HTC tem início. Observa-se a formação de uma gotícula na superfície da amostra no lado da chegada dos gases. Esta fase líquida se estende durante os primeiros minutos, até cobrir toda a superfície da amostra, o que leva cerca de 5 minutos quando $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ e cerca de 15 minutos quando $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$. Este processo é acompanhado por uma elevação da temperatura da amostra, como indicado na Figura 4.7. Tem-se então um filme líquido na superfície da amostra sólida de HTC. Tão logo esta nova fase aparece, pequenas bolhas de um gás não identificado surgem na superfície, onde entram em colapso.

Até cerca de 20 min, para $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$, ou cerca de 30 minutos para $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$, a fase líquida cresce em profundidade e bolhas cada vez maiores são nucleadas. É fácil observar que as bolhas são produzidas no líquido e não na superfície. De fato, elas fluem da base do porta

amostra para a superfície do líquido onde serão arrastadas pelo fluxo de gás da pós-descarga. Dependendo das condições, todo o volume de HTC pode se tornar líquido, mas frequentemente é observada uma fina camada de HTC sólido.

A dependência da temperatura inicial $T_{\text{início}}$, ou $T(t=0)$, influencia a cinética da transformação do HTC. Podem-se observar comportamentos semelhantes para $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$ ou $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$. No entanto, as taxas de variação de massa são muito diferentes. No começo do tratamento, por exemplo, obtém-se taxas de gravura bastante elevadas, sendo $\text{TVM} = -16.1 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ quando $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ e $\text{TVM} = -6.4 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ quando $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$.

Embora a temperatura máxima da amostra seja atingida após haver decorrido aproximadamente o mesmo tempo de tratamento, independentemente do valor de $T_{\text{início}}$ utilizado, quando a $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ obtém-se $\text{TVM} \sim 50 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Este valor é aproximadamente o dobro daquele encontrado para o tratamento com $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$, onde a $\text{TVM} \sim 27 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Portanto, o tratamento é fortemente influenciado por seu histórico.

Segundo Estágio

A segunda etapa corresponde ao patamar de temperatura que tem início por volta de 20 minutos de tratamento quando $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ ou 30 minutos quando $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$. Nesta etapa surge uma fase sólida na superfície do líquido. Esta fase sólida, na forma de um filme, também tem início no lado de entrada dos gases e com o decorrer do tratamento ela se estende até cobrir toda a fase líquida. No início da formação deste filme sólido observa-se que ele se fragmenta. Esta fragmentação provavelmente é decorrente da baixa resistência mecânica do filme. Uma vez fragmentado o filme move-se na superfície do líquido sob ação das forças de arrasto do gás da pós-descarga. Ainda assim o filme sólido vai crescendo até cobrir toda a superfície da amostra. Simultaneamente, o tamanho das bolhas continua a aumentar, visivelmente por coalescimento das bolhas pequenas, uma vez que a fase sólida na superfície

impede sua fuga. Na maioria das vezes as bolhas se deslocam sob o filme sólido até atingir a borda do porta amostras, onde elas podem, por fim, explodir. Raramente elas rompem o filme sólido antes de atingirem esta posição.

Terceiro Estágio

A queda na TVM após 40 minutos quando $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ e 50 minutos quando $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$ está claramente relacionada com o resfriamento observado na amostra. Isto ocorre quando as maiores bolhas são observadas. Neste momento a interface efetiva entre a amostra e a fase gasosa é menor do que quando as bolhas estão presentes. Consequentemente a temperatura da amostra cai e a amostra passa a apresentar um aspecto de cera, tendo sua viscosidade aumentada, o que é observado pela diminuição da velocidade de deslocamento das bolhas. A partir deste ponto não foi observada nenhuma outra transformação visível.

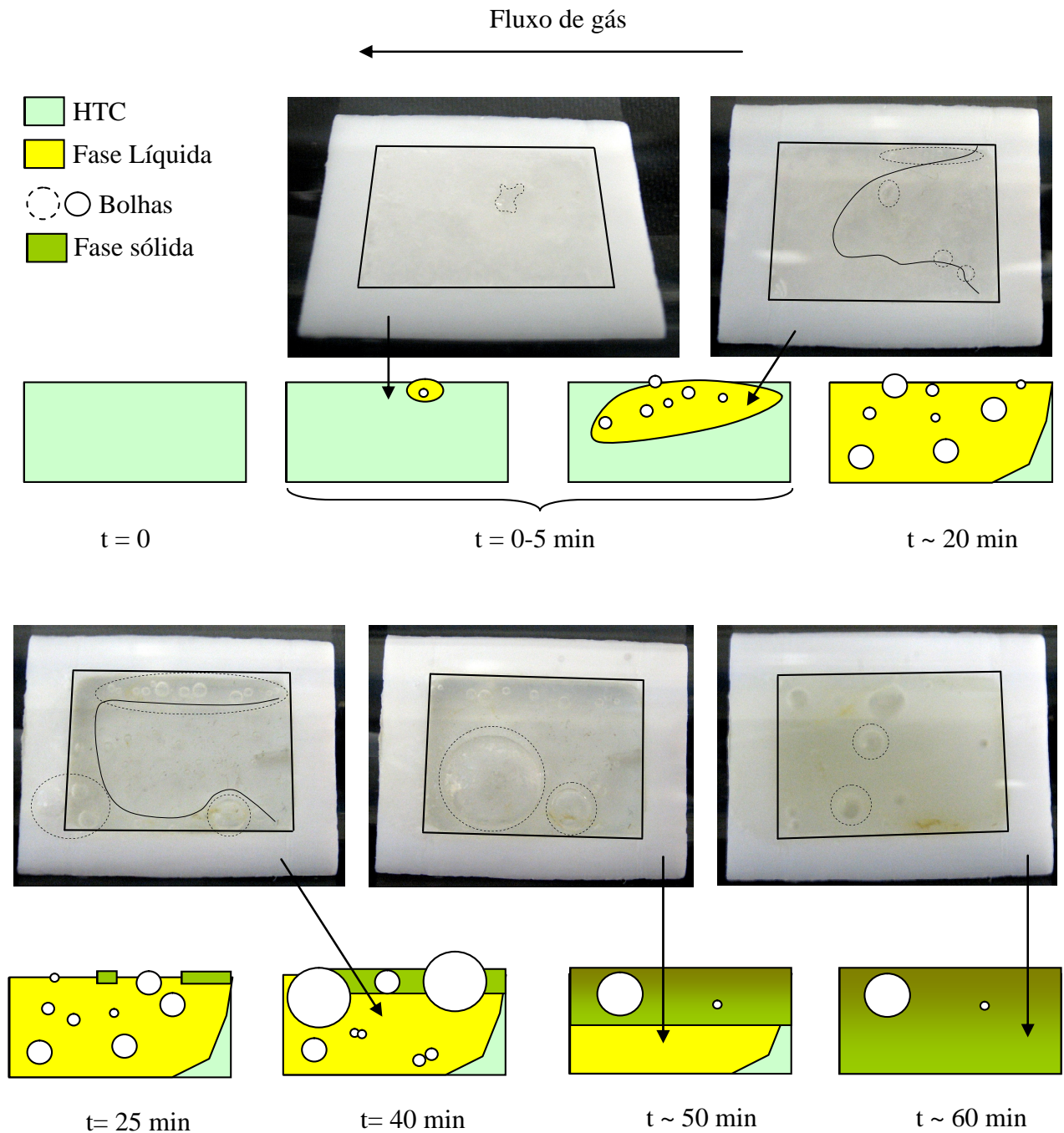


Figura 4.8 - Representação esquemática das etapas observadas durante o tratamento do HTC em pós-descarga de Ar-O₂. Nas fotos algumas bolhas ou conjuntos delas são destacados por círculos pontilhados. Linhas contínuas mostram o contorno da fase exposta na superfície. Os tempos indicados correspondem aproximadamente aos do ensaio com $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$.

A ruptura das bolhas e conseqüente diminuição da superfície efetiva de reação, no entanto, não é a única explicação para a queda de temperatura que ocorre neste estágio. As transformações sofridas pelo HTC durante o tratamento são acompanhadas por modificações em sua composição química. Desta forma os fenômenos observados no início do tratamento não se reproduzem na etapa final. Um forte indicativo destas transformações químicas e estruturais é a modificação na coloração do HTC, que inicialmente é branco e torna-se amarelado com a evolução do tratamento. Os resultados das análises químicas do material tratado, que serão apresentados a seguir, ajudam a esclarecer estas modificações.

O conjunto de transformações representado na Figura 4.8 é igualmente observado para a amostra tratada com $T_{\text{início}} = 313 \text{ K}$. Apesar de a temperatura de fusão do HTC ser 348 K observou-se o surgimento do filme líquido após o início do tratamento, quando a temperatura da amostra é ainda próxima a 333 K . A mesma observação é válida para os tratamentos que iniciaram-se a 313 K , mostrando que o surgimento desta fase líquida não é devido a erros de medida de temperatura, mas a modificações químicas sofridas pela amostra.

A presença desta fase líquida nos instantes iniciais do tratamento, quando a temperatura da amostra ainda está abaixo do ponto de fusão do HTC sugere que o alcano é quebrado em frações menores, cujos pontos de fusão são mais baixos. Assim, o líquido que surge neste momento é uma mistura de cadeias carbônicas mais curtas. Todavia, uma vez que a transformação se dá na presença do oxigênio e suas espécies (oxigênio atômico, oxigênio molecular, espécies excitadas), pode-se esperar que a composição final da amostra não seja mais apenas carbono e hidrogênio.

A influência da potência de microondas na cinética de transformação do HTC em pós-descarga também foi estudada, realizando-se duas outras evoluções temporais, a 60 W e a 140 W , e os resultados são apresentados na Figura 4.9. Nestes experimentos a temperatura inicial das amostras foi de 333 K . Para fins de comparação destes resultados com os da evolução

temporal apresentada na Figura 4.7, todos os demais parâmetros (pressão, fluxo, mistura gasosa, posição da amostra) foram mantidos constantes. Também para comparação apresenta-se conjuntamente a curva para a potência de 100W e $T_{\text{início}} = 333$ K.

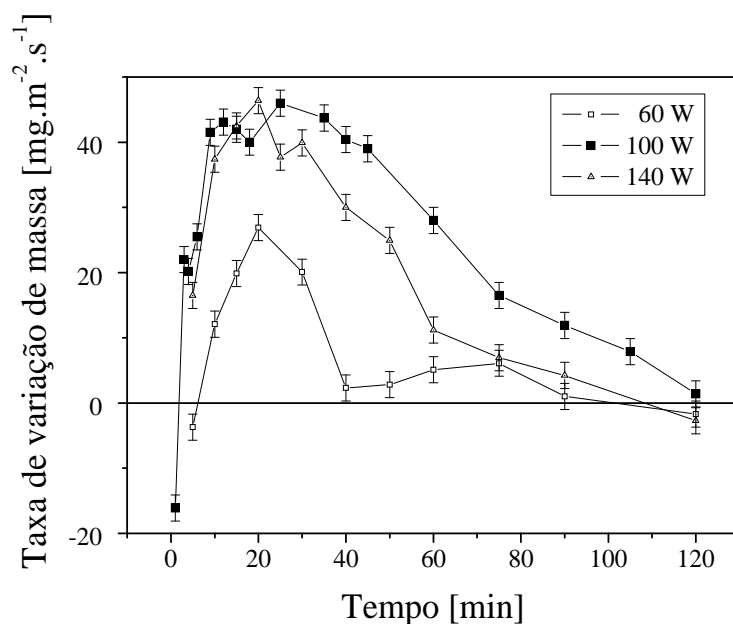


Figura 4.9 - Evolução da TVM das amostras durante o tratamento do HTC em função do tempo, em três diferentes potências de microondas. A temperatura inicial nas três evoluções é $T_{\text{início}} = 333$ K.

Os três estágios de transformação do HTC observados anteriormente reproduziram-se quando a potência de plasma foi modificada para 140 W. A 60 W observa-se um comportamento semelhante, todavia o segundo estágio não é tão pronunciado como nos demais casos. Como poderia se esperar, a evolução temporal da TVM para potência aplicada de 60 W apresenta valores mais baixos de gravura e funcionalização. Por outro lado, a evolução da TVM para potência mais elevada não se traduziu em transformações mais significativas na amostra.

Uma possível explicação para este comportamento está no fato que, para $P = 60\text{ W}$ a produção das espécies ativas é menos efetiva, resultando em um menor ataque ao HTC. Já para $P = 140\text{ W}$, que deveria resultar em uma maior concentração de espécies ativas, se comparado à descarga a 100 W , tem o inconveniente de, nas condições experimentais utilizadas, causar um maior aquecimento do tubo de descarga com conseqüente perda de espécies.

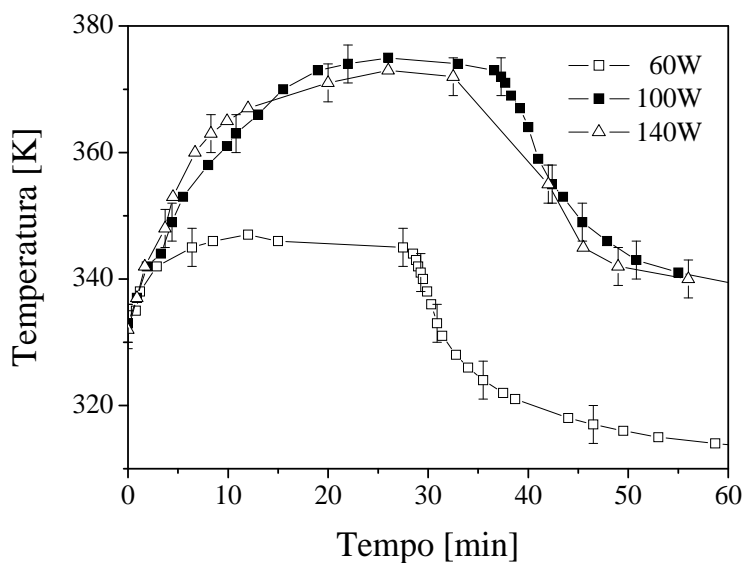


Figura 4.10 - Evolução temporal da temperatura das amostras a 60 W, 100 W e 140 W.

Esta explicação é coerente com a medição de temperatura da amostra, que para $P = 140\text{ W}$ teve uma evolução muito semelhante à da amostra processada a $P = 100\text{ W}$. Nas amostras processadas a $P = 60\text{ W}$ a temperatura máxima observada foi inferior a 350 K , como pode ser observado na Figura 4.10, que mostra a evolução da temperatura das amostras nestas três condições de potência de microondas. Mesmo nestas condições a fusão da amostra começou nos instantes iniciais do tratamento.

Mais uma vez fica em evidência que o aquecimento da amostra é resultado das reações de superfície entre a pós-descarga e o HTC, e que a temperatura da amostra está fortemente ligada ao grau da transformação sofrida pelo material.

4.3 Análises de composição química

Para evidenciar quais são as transformações ocorridas nas amostras, as mesmas foram submetidas à análise de composição química e à cromatografia de permeação em gel.

A composição química das amostras tratadas (ou seja: as concentrações de hidrogênio, carbono e oxigênio) foi determinada por micro-análise química, pelas técnicas de detecção coulométrica e catarométrica. Para estes ensaios, pedaços das amostras tratadas eram enviados à central de análises do CNRS [79], que dispunha dos equipamentos de análise. Dois tipos de seccionamento da amostra eram feitos para análise de composição química. No primeiro tipo de corte analisou-se as amostras em toda sua espessura, enquanto que no segundo cada amostra foi ainda seccionada em quatro fatias com espessura de 1 mm, segundo a profundidade.

Os resultados destas análises são apresentados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. Na Figura 4.11 são apresentadas as evoluções das concentrações de carbono, hidrogênio e oxigênio nas amostras de HTC processadas em diferentes tempos de tratamento. A mudança mais expressiva observada diz respeito à quantidade de oxigênio, que aumenta consideravelmente nos primeiros 40 minutos do tratamento. A este aumento estão associados decréscimos nas concentrações de carbono e hidrogênio. A exposição da amostra à pós-descarga por tempos entre 40 minutos até 120 minutos, correspondente ao terceiro estágio da transformação do HTC, não alterou os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio do material tratado. Se ocorrem alterações no material neste período final elas se dão por rearranjo das ligações químicas, mas não há evidências de mudanças significativas da composição química. Isto é coerente com a evolução da TVM, que apresenta variações mais expressivas nos instantes iniciais do tratamento.

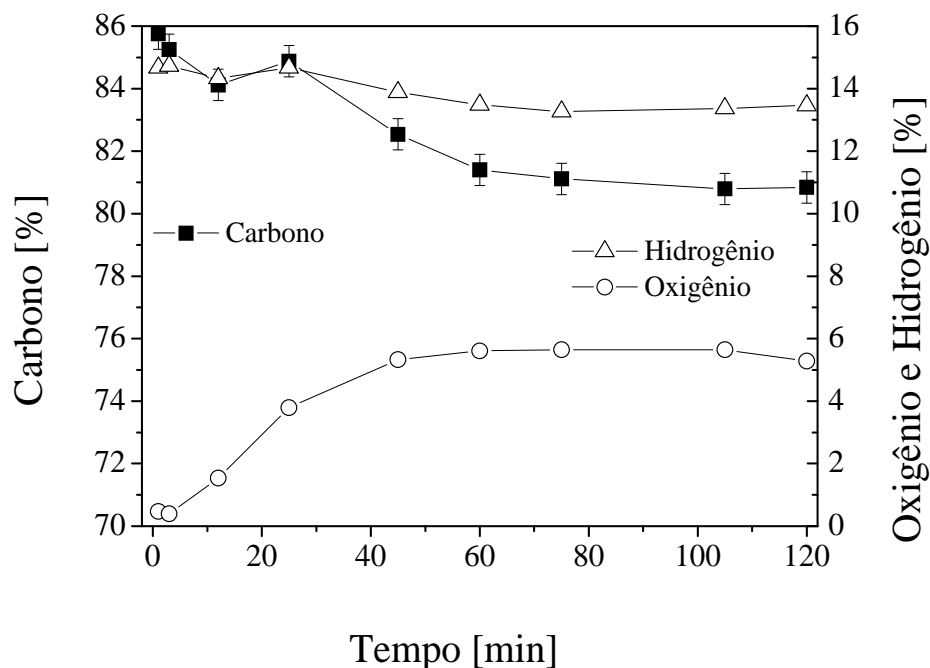


Figura 4.11 - Evolução da composição da amostra, através das massas de carbono, oxigênio e hidrogênio nas amostras.

Com o objetivo de identificar quais as possíveis funções criadas pela reação do HTC com as espécies do oxigênio, fez-se um cálculo do número de átomos de oxigênio que pode ser agregado ao HTC, a partir dos valores obtidos nas análise de composição química. Para esta estimativa, assume-se um tamanho constante da cadeia do HTC durante o tratamento. Ou seja, os dados apresentados na Figura 4.12 foram obtidos levando-se em conta que a transformação se dá apenas pela adição de átomos de oxigênio e abstração de átomos de hidrogênio. Desta forma obtém-se uma evolução hipotética do número de átomos de oxigênio e hidrogênio presentes na cadeia ao longo do tratamento. Como pode ser observado na Figura 4.12, se o tamanho da cadeia carbônica se mantivesse, a partir do momento que 2 átomos de oxigênio são agregados na cadeia

com 36 carbonos não é mais possível agregar outros. Simultaneamente, nesta suposição, o número de átomos de hidrogênio cairia de 74 para 72.

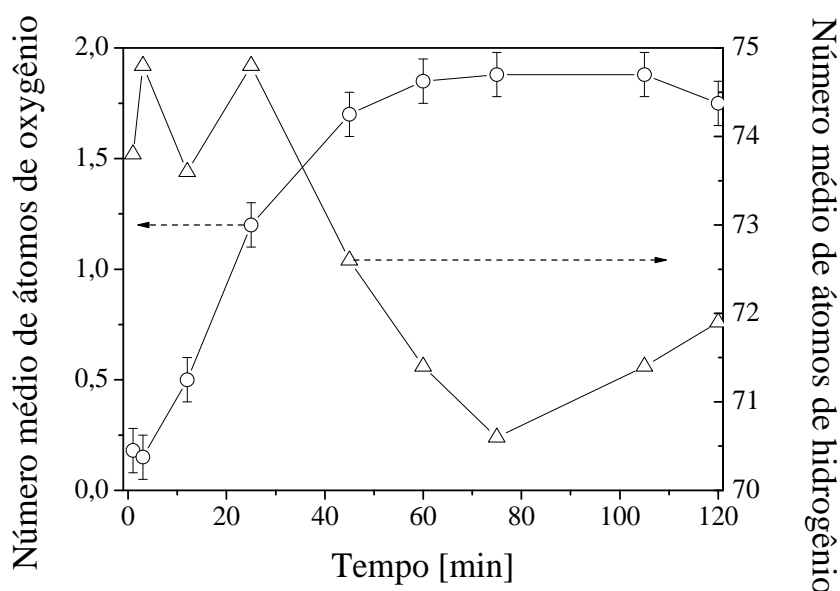


Figura 4.12 - Estimativa da evolução do número médio de átomos de oxigênio e hidrogênio numa molécula de HTC transformada pela adição de oxigênio e perda de hidrogênio.

Os resultados da evolução da composição química em função da profundidade da amostra são apresentados na Figura 4.13. Para realizar esta medida foi escolhida a amostra com $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$ e com 12 minutos de tratamento. Com esta duração de tratamento a sequência de eventos apresentada na Figura 4.8 não se completou. Desta forma, a poça de fusão não atingiu o HTC em toda sua profundidade. Assim, além do material fundido e re-solidificado, foi possível analisar as variações de composição desde a camada fundida até uma camada da base da amostra que aparentemente não sofreu transformação.

Como esperado, a maior concentração de oxigênio se dá junto à superfície, mas é importante salientar que o processo de oxidação afeta o HTC num grande volume. Conforme indicado na Figura 4.13, durante os primeiros 40 minutos de tratamento a quantidade de oxigênio na amostra aumenta até atingir cerca de 5,5% em peso. Simultaneamente as quantidades de carbono e hidrogênio apresentam comportamentos oposto a este.

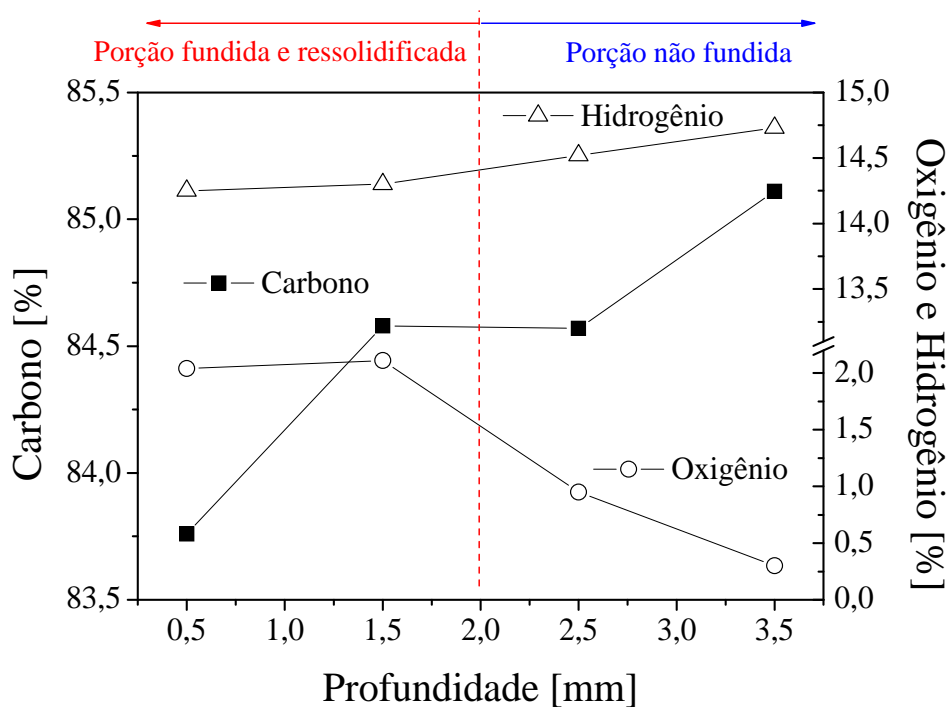


Figura 4.13 - Evolução dos teores, em peso %, de carbono, oxigênio e hidrogênio nas amostras, em função da profundidade. Tempo de tratamento: 12 minutos. $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$.

À maior concentração de oxigênio na superfície está associada a queda nas concentrações de carbono e hidrogênio. Na camada mais profunda da amostra, que se manteve sólida durante os 12 minutos de tratamento, observa-se uma pequena quantidade de oxigênio (0,3%). Este baixo

teor de oxigênio pode ter origem na composição inicial do HTC, cuja pureza indicada pelo fabricante é de 98%.

4.4 Análises por cromatografia de permeação em gel

Para cada amostra enviada para análise de composição química foi também retirada uma amostra para análise por cromatografia de permeação em gel (SEC). Estas análises são úteis para melhor compreender as transformações na amostra e os efeitos correlatos que são observados na fase gasosa. No presente estudo além da análise do tamanho das cadeias, realizou-se ainda a análises de SEC com irradiação de UV, que ajudou a determinar o nível de oxidação dos subprodutos da transformação do HTC.

Na Figura 4.14 são representados espectros da SEC para 4 amostras, de 10 analisadas, onde observa-se as intensidades relativas aos volumes de exclusão detectados. O volume de exclusão fornece uma indicação do tamanho médio da cadeia carbônica. Cadeias maiores que o HTC foram encontradas após o tratamento, com tamanhos próximos a múltiplos da cadeia original (2, 3, 4 e 7 vezes). Fragmentos de cadeias com aproximadamente 7 carbonos (C_{-7}) também foram encontrados. Os primeiros são sintetizados por reticulação do HTC, enquanto que os fragmentos menores são fruto da quebra de ligações C-C no HTC. Os valores junto aos picos fazem referência ao número de átomos de carbono numa molécula de alcano equivalente àquele volume de exclusão. Naturalmente esta é uma aproximação, pois como foi visto nas evoluções de composição química, com o decorrer do tratamento oxigênio é agregado na amostra. Como se trata de um valor representativo, pequenos desvios são tolerados. Desta forma, a molécula original $C_{36}H_{74}$ é detectada pelo pico 37,5. O di-mero coincide com C_{72} , e o C_{104} tem valor próximo ao tri-mero, que teria 108 carbonos.

O surgimento de cada tamanho pode ser observado ao longo do tratamento. As quatro amostras representadas indicam, mais uma vez, que as transformações do HTC na pós-descarga Ar-O₂ ocorrem progressivamente nos primeiros 40 minutos de tratamento e, então, o material tende a estabilidade.

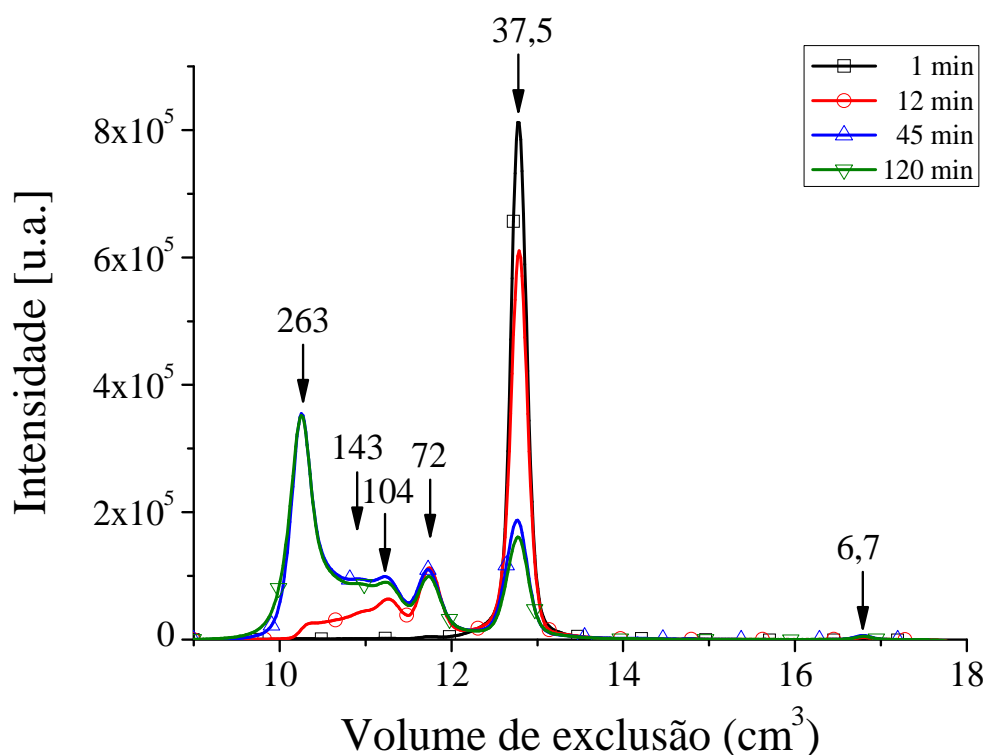


Figura 4.14 - Intensidade dos picos determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (SEC) em função do volume de exclusão. Para clareza da representação apenas 4 tempos de tratamento são representados neste gráfico.

Os resultados mais detalhados da evolução de intensidade dos volumes de exclusão são apresentados na Figura 4,15a, cujas amostras foram processadas tendo $T_{\text{início}} = 333$ K. Estes resultados mostram uma reticulação progressiva da amostra, originando cadeias maiores nos primeiros 40 minutos. Em concordância com isto está a queda da intensidade relativa ao material

não modificado durante os 40 minutos iniciais. Após estas transformações iniciais observa-se uma estabilização de todos os volumes de exclusão detectados.

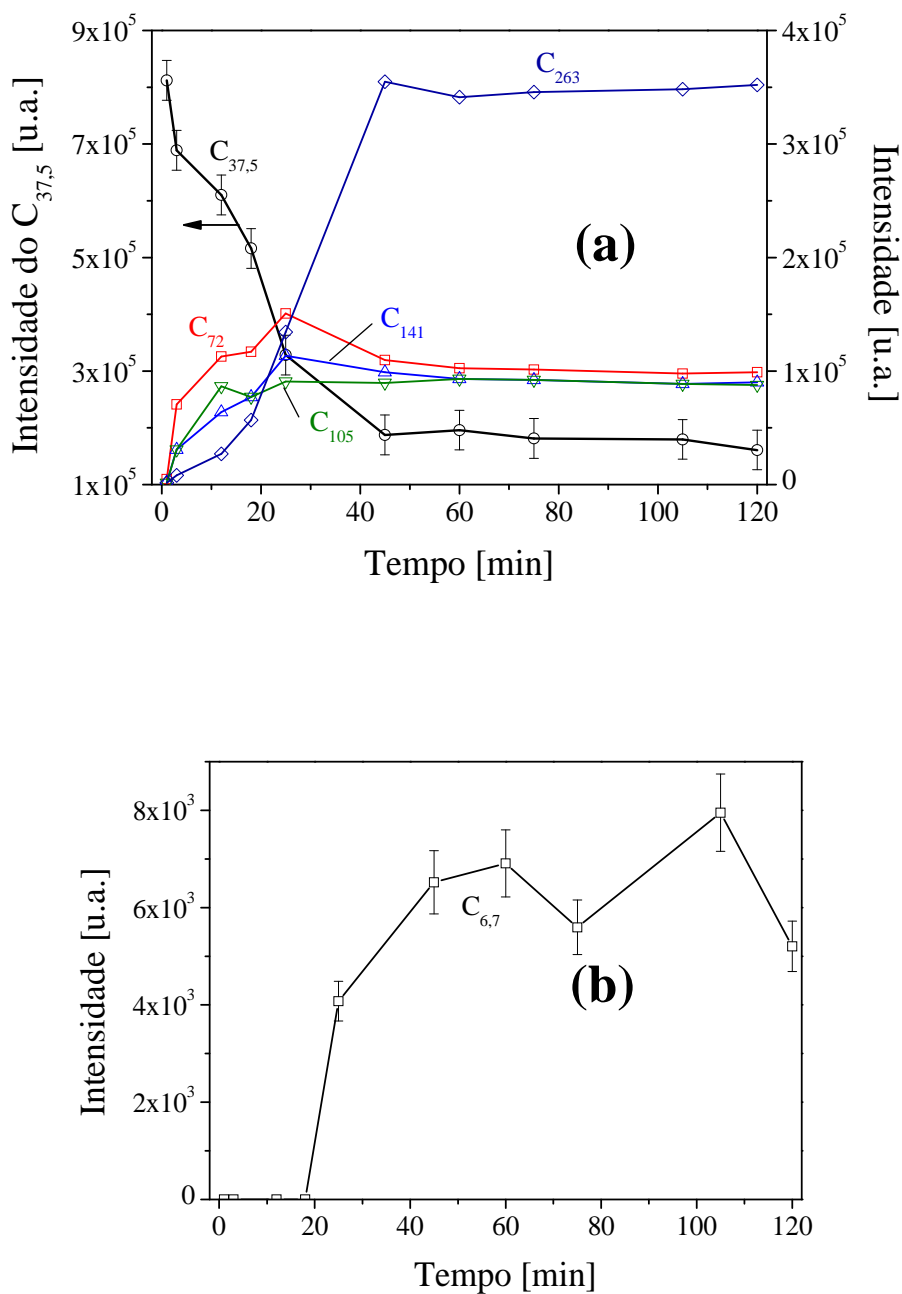


Figura 4.15 - Evolução das cadeias carbônicas detectadas nas análises de SEC. (a) $C_{37,5}$, C_{72} ,

C_{105} , C_{141} e C_{263} . (b) $C_{6,7}$. $T_{\text{início}}=333$ K.

A ocorrência das cadeias com volume de exclusão equivalente a um alcano com sete carbonos ($C_{\sim 7}$) só é detectada nas amostras com mais de 20 minutos de tratamento, como indica a Figura 4.15b. No entanto, estas cadeias mais curtas podem estar sendo formadas e, considerando as condições de temperatura e pressão dos tratamentos, é provável que as mesmas evaporem e sejam arrastadas pelo fluxo de gases. Sua permanência na amostra ocorre após a formação do filme sólido na superfície do material fundido. Assim, uma possível explicação para a permanência destes fragmentos nas amostras, é que os mesmos são aprisionados no HTC tratado.

Para completar a descrição feita até aqui, a evolução do tamanho da cadeia em relação à profundidade da amostra é apresentada na Figura 4.16. De maneira semelhante à análise de composição química em profundidade, utilizou-se a amostra processada a 12 minutos com $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$. A normalização adotada aqui é referente a intensidade de cada volume de exclusão quando a amostra é analisada em sua profundidade completa.

Observa-se claramente que todas as cadeias maiores que o HTC tem comportamentos semelhantes entre si, enquanto que a $C_{\sim 7}$ adota um comportamento diferente. Nota-se que a $C_{\sim 7}$ ocorre principalmente no topo da amostra, onde tem-se a interação com a fase gasosa. Por outro lado, a presença das cadeias múltiplas do HTC até a profundidade de 2,5 mm indica que o processo de reticulação acontece em profundidade. No entanto, a baixa intensidade das cadeias diferentes da original na camada mais profunda da amostra é mais um indicativo que para esta curta duração de ensaio (12 minutos) nem todo o HTC sofreu transformação.

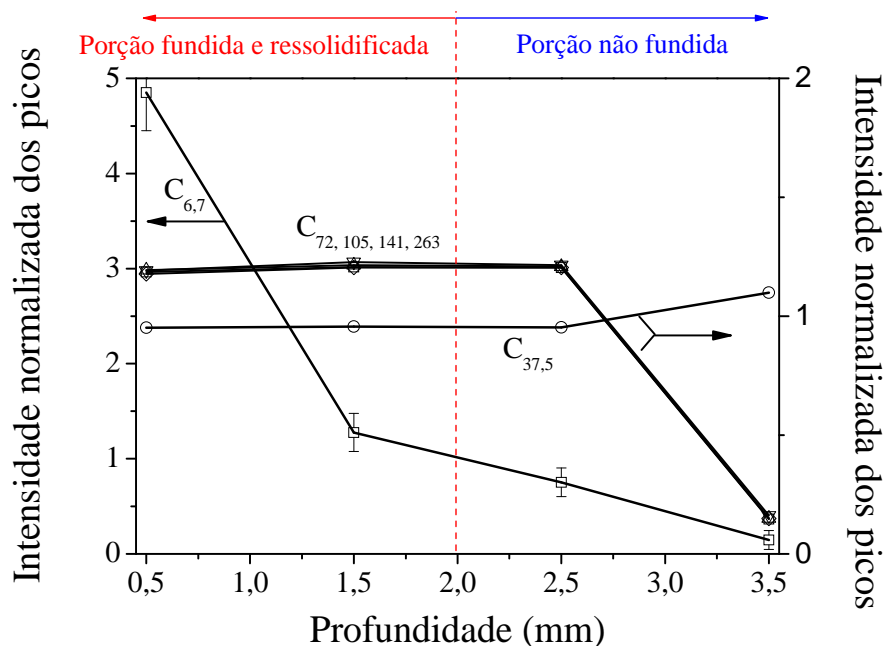


Figura 4.16 - Evolução dos picos normalizados da intensidade das cadeias carbônicas detectadas por SEC em função da profundidade. A normalização é feita com relação à intensidade do pico na amostra analisada na profundidade total. $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$, Tempo de tratamento: 12 minutos.

Agregando-se a esta técnica uma fonte de radiação ultravioleta (UV) pode-se determinar o nível de oxidação das diferentes cadeias carbônicas. Como a vibração da ligação C-O tem maior absorção dos fótons UV que as ligações C-C e C-H, quanto mais elevada a intensidade do sinal da SEC, maior o nível de oxidação da cadeia.

Desta forma, através do uso desta fonte UV foram detectadas novas cadeias carbônicas em algumas amostras de HTC tratado. Esta aparente inconsistência com os resultados anteriores vem do fato que estes fragmentos são voláteis e podem ser arrastados no fluxo gasoso, sobretudo nas condições de ensaio (pressão de 400 Pa e $T^{\circ} = 333 \text{ K}$). Portanto, é detectada apenas parte destas cadeias eventualmente aprisionada no HTC. Assim, é impossível traçar sua evolução de

maneira confiável. Pode-se apenas observar sua presença e verificar seus níveis de oxidação. Portanto, a Figura 4.17 mostra quais são os novos fragmentos detectados na análise apenas a título de indicação da existência destes. É importante salientar que apenas cadeias mais curtas que o HTC são detectadas por esta técnica. Isto pode ser um indicativo de que os átomos de oxigênio não se ligam da mesma forma quando o tamanho da cadeia carbônica é diferente.

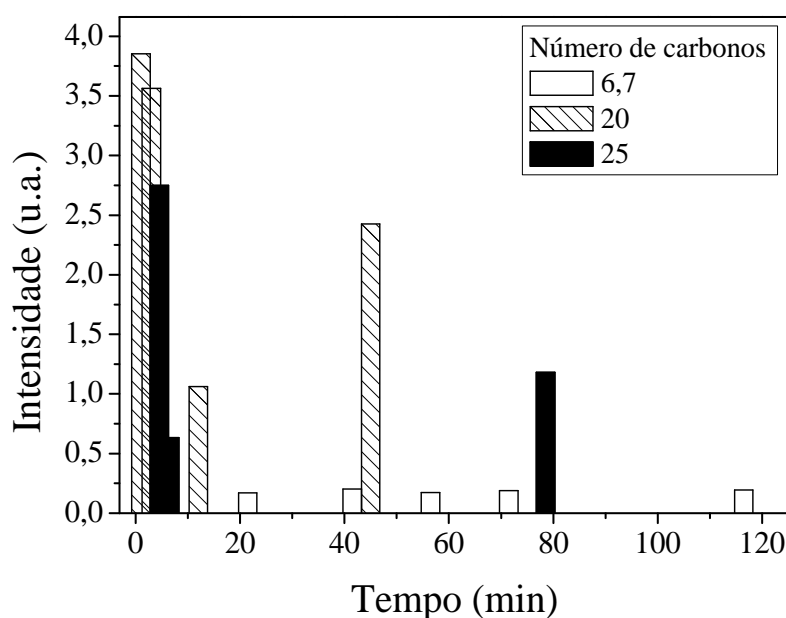


Figura 4.17 - Intensidade de várias cadeias carbônicas detectada pela análise de SEC com UV, em amostras com diferentes tempos de tratamento, com $T_{\text{início}} = 333 \text{ K}$. A evolução temporal destas cadeias não é reprodutível, dada sua volatilidade.

Medhekar [81] indica que as reações na fase líquida entre cadeias com diferentes grupos funcionais criam novas funções, cujo número de possibilidades é enorme. Por exemplo: reações entre um ácido carboxílico e um álcool ou um alceno produzem um éster ou uma cetona, ou seja, espécies com menor número de grupos OH. Assim, o vapor d'água é provavelmente o principal

subproduto destas reações. Este encadeamento de reações sugere que é possível que o oxigênio agregado a cadeia carbônica, pela exposição do HTC à pós-descarga, seja removido através de reações secundárias.

4.5 Análise dos produtos da transformação do HTC em fase gasosa

Além das análises do material (HTC) tratado, uma série de estudos da atmosfera de tratamento foi realizada. Nestes estudos empregou-se a espectroscopia por absorção de infravermelho para evidenciar as transformações do HTC.

4.5.1 Espectroscopia de absorção de infravermelho

A espectroscopia de absorção de infravermelhos foi utilizada para caracterização das transformações sofridas pelo HTC durante o tratamento em pós-descarga, pelo monitoramento da absorção desta radiação no volume gasoso acima das amostras. Dos resultados pode-se avaliar alguns efeitos das reações de superfície nos subprodutos liberados em fase gasosa. Devido às adaptações na montagem experimental para execução desta técnica de análise a evolução temporal das transformações do HTC é um pouco deslocada daquela apresentada na Figura 4.7.

O espectro de absorção obtido a 40 segundos de tratamento é apresentado na Figura 4.18a. Nele pode-se observar uma pronunciada absorbância pela fase gasosa na faixa de números de onda de 700 a 1200 cm^{-1} , conhecida como região da “impressão digital” [69]. Para o HTC a absorção nesta região é característica das vibrações chamadas “esqueletais”, que são as vibrações dos CH_2 fora do plano de ligação, acopladas com o alongamento das ligações C-C [82].

As cadeias detectadas durante os tratamentos são subprodutos da interação entre a pós-descarga e o HTC. Contudo, a fragmentação das cadeias e criação de novas funções, somada à liberação de subprodutos de reação, torna os espectros bastante complexos, dificultando a identificação de cada composto detectado. Por outro lado, o acompanhamento das bandas de absorção (na região de impressão digital) ao longo do ensaio revelou um deslocamento do espectro, que é comumente atribuído à modificação do comprimento das cadeias que são detectadas pelo feixe de infravermelho, indicando que o material estava sofrendo alterações significativas.

Estes deslocamentos mostram bom acordo com as transformações visíveis da amostra. Então, as alterações sofridas pelos espectros durante o tratamento podem ser correlacionadas com as que estão ocorrendo no HTC. Estas alterações são representadas na Figura 4.18b, onde pode-se observar espectros desta região em 4 momentos diferentes do tratamento: 40 s, 16 min, 30 min e 120 min.

Para quantificar estes deslocamentos ajustou-se as ondulações do espectro de absorção das vibrações esqueléticas por uma função gaussiana. Desta forma pode-se obter os valores dos máximos em cada ondulação, e então traçar seu deslocamento no tempo de maneira confiável, como na Figura 4.19. Na tabela 4.1 são apresentados os máximos das 4 vibrações esqueléticas dos 4 espectros representados na Figura 4.18a.

Tabela 4.1 – Evolução temporal dos picos das vibrações esqueléticas do HTC

Tempo	Posição do máximo de cada oscilação			
40 s	962,8	1010,0	1063,3	1110,3
16 min	968,7	1020,3	1071,7	1118,0
30 min	946,6	997,1	1055,0	1092,9
120 min	944,2	996,5	1051,1	1097,4

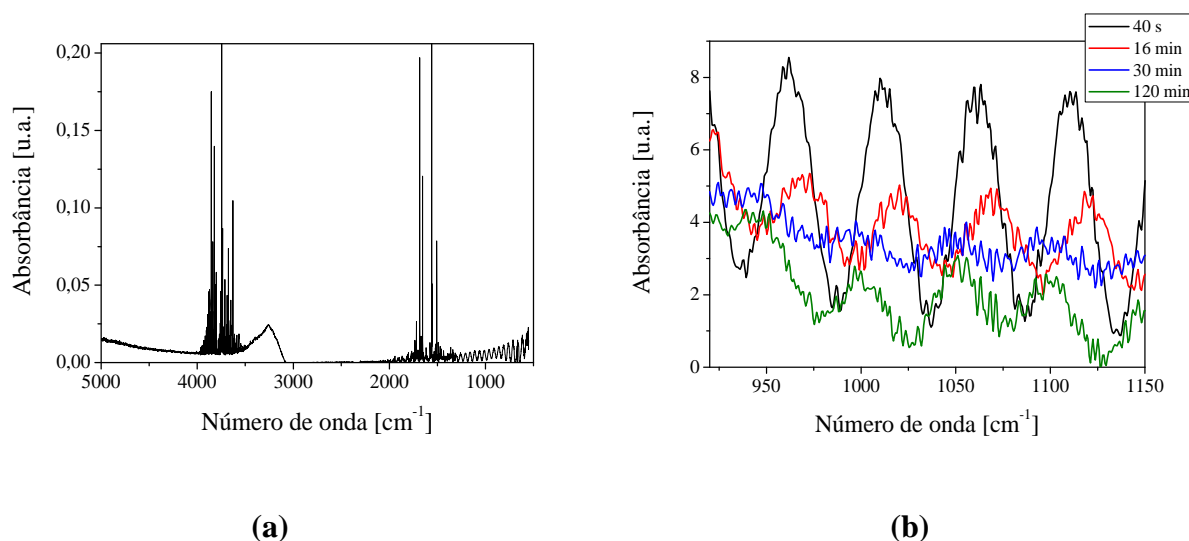


Figura 4.18 - (a) Espectro de absorção de infravermelho do tratamento do HTC em pós-descarga Ar-O₂, adquirido a 40 segundos do início do tratamento. (b) Detalhe das vibrações esqueléticas em 4 momentos do tratamento.

A evolução completa é representada na Figura 4.19, onde o deslocamento sofrido pelo espectro de absorção é analisado através de um pico característico (963 cm^{-1} a $t=0$) acompanhado durante o ensaio.

No começo do tratamento, enquanto a amostra está sofrendo gravura, o espectro se desloca na direção de valores de números de onda mais elevados. Quando a fase líquida cobre a amostra, após cerca de 25 minutos, outra sequência de deslocamentos do espectro é observada, mas neste momento na direção de números de onda mais baixos. Então, as novas posições dos picos característicos permanecem praticamente constantes até o final do tratamento.

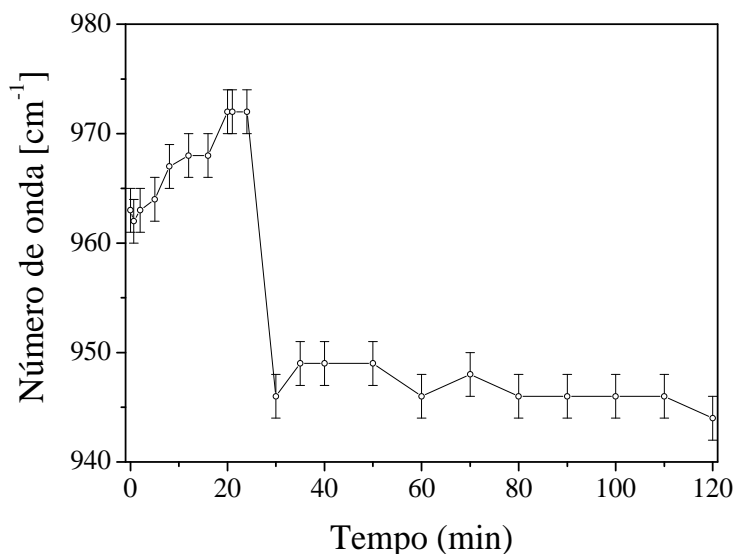


Figura 4.19 - Evolução do número de onda correspondente ao máximo do pico de 963 cm^{-1} a $t=0$. Este pico foi utilizado como parâmetro na análise do deslocamento das vibrações esqueléticas do HTC no espectro de absorção.

A evolução da vibração esquelética aqui apresentada mostra-se bastante coerente com os estágios do processo previamente descritos, e indicam que as modificações mais significativas no HTC ocorrem nos primeiros 30 minutos de tratamento. Estes resultados são também coerentes com a evolução da composição química, que apresenta teores de hidrogênio, oxigênio e carbono praticamente constantes após 40 minutos de tratamento.

4.6 Determinação da concentração das espécies ativas

Vários fatores podem influenciar a velocidade de uma reação química. Os mais frequentemente citados são a temperatura, a superfície de contato, a presença de catalisadores e/ou de radiação eletromagnética e a concentração dos reagentes. No presente trabalho a superfície de contato foi considerada constante. De fato, no segundo estágio do tratamento do

HTC descrito anteriormente, com o surgimento do filme sólido na superfície do líquido e consequente coalescimento das bolhas, a superfície efetiva de contato sofreu alguma variação. Esta variação, no entanto, é transitória pois após o resfriamento que dá início ao terceiro estágio, a amostra retoma suas dimensões originais. Mesmo durante este período as bolhas frequentemente entram em colapso, e a superfície da amostra retoma seu tamanho inicial. Nestas condições, a variação da superfície de contato é pouco importante frente as demais variáveis.

No presente trabalho não se utilizou nenhum catalisador. Também a radiação luminosa pode ser desconsiderada, uma vez que a luz proveniente da descarga chega a amostra em pequena quantidade, considerando o ângulo sólido na geometria da montagem experimental, enquanto que a intensidade da radiação emitida pela pós-descarga é muito baixa. Assim, na transformação do HTC pela pós-descarga são de maior importância para a velocidade das reações efeitos da temperatura e da concentração das espécies.

No presente trabalho foram consideradas como espécies que, provavelmente reagiriam com o HTC o oxigênio atômico, o oxigênio molecular, o ozônio e os estados metaestáveis do oxigênio. A determinação da concentração de cada uma destas espécies faz-se, então, necessária para que se possa descrever os mecanismos de interação entre a pós-descarga e o HTC.

Para quantificação da concentração do oxigênio atômico foi utilizada a técnica de titulação por NO. A partir deste resultado pode-se calcular a taxa de dissociação do oxigênio molecular, que é: $D = \frac{[O]}{2 \cdot [O_2]}$. Para dosar a concentração de ozônio foi utilizada a espectroscopia de absorção de UV. Nestes procedimentos, a medida das concentrações foi realizada nas condições dos tratamentos do HTC. Também foram realizadas a pressões diferentes, com o intuito de verificar a evolução da formação de cada espécie com a pressão.

4.6.1 Titulação por NO

Os resultados experimentais da titulação por NO são apresentados a seguir. Na Figura 4.20 apresenta-se a calibração do sistema, enquanto que as medições em diferentes valores de pressão na pós-descarga são apresentadas na Figura 4.21.

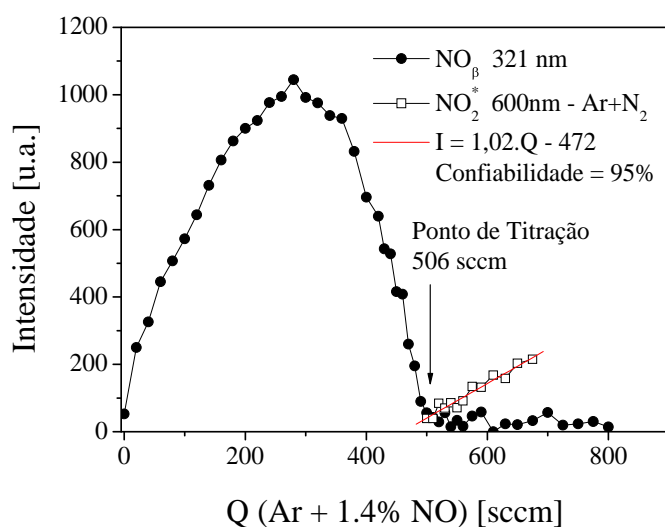


Figura 4.20- Curva de calibração do procedimento de titulação por NO.

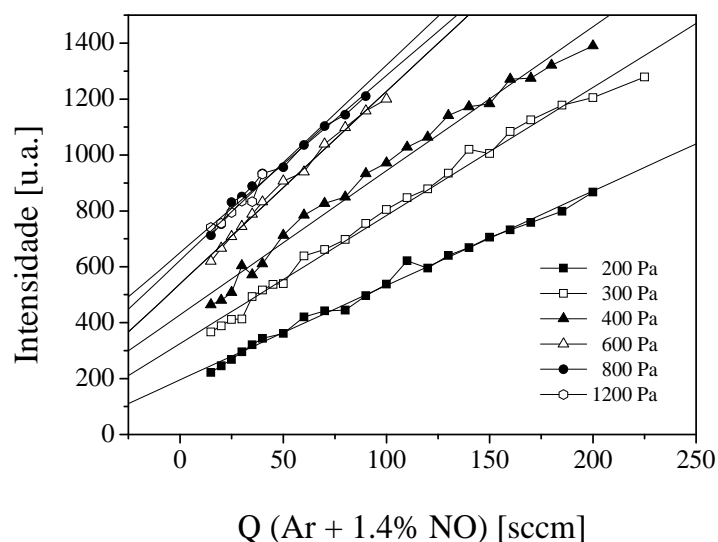


Figura 4.21 - Dados experimentais da titulação por NO da pós-descarga Ar-O₂ em diferentes pressões.

Os dados experimentais reproduzem bem o comportamento teórico. A partir destes resultados foi possível traçar a evolução da concentração de oxigênio atômico com a pressão, apresentada na Figura 4.22, juntamente com a taxa de dissociação do oxigênio molecular em cada um destes pontos experimentais.

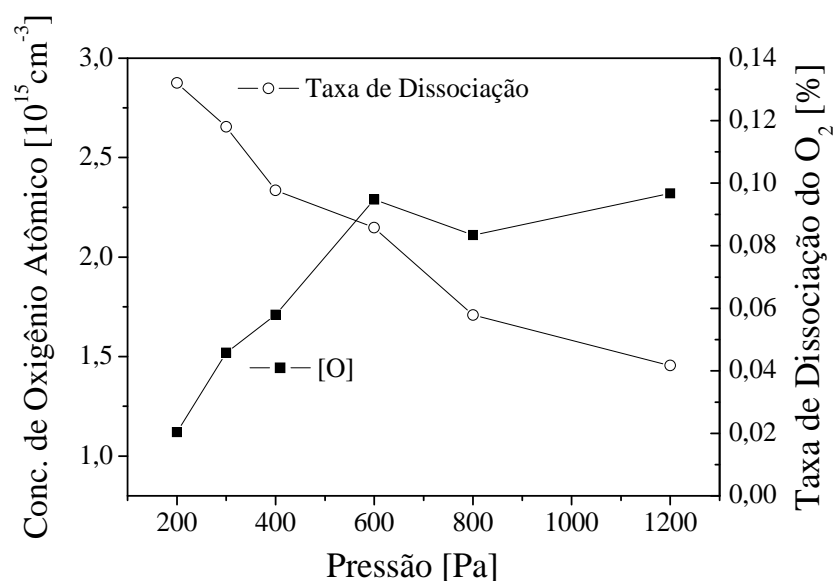


Figura 4.22 - Valores da taxa de dissociação do O_2 e da concentração de oxigênio atômico, obtidos por titulação por NO, a diferentes pressões.

Como pode ser observado na Figura 4.22 a concentração de oxigênio atômico apresenta um crescimento contínuo, porém desacelerado, à medida que a pressão no reator de pós-descarga assume valores mais elevados. Isto se dá em razão de uma dissociação cada vez menor do oxigênio molecular. Uma vez que o oxigênio atômico é criado na descarga, principalmente por impacto eletrônico, é de se esperar que em pressões mais elevadas sua produção seja menos eficiente.

As medidas indicam que a concentração de oxigênio atômico nas condições dos tratamentos do HTC foi $[O] = 1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Nestas mesmas condições a concentração do oxigênio molecular foi calculada em $[O_2] = 8,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Evidentemente o valor calculado para o oxigênio molecular é uma aproximação, pois considera apenas a formação do oxigênio atômico, e não as demais espécies, como o ozônio e os estados metaestáveis do oxigênio. Todavia, como será visto adiante, esta aproximação é bastante razoável para a pressão utilizada nos tratamentos do HTC (400 Pa) no presente trabalho.

4.6.2 Espectroscopia por absorção de UV

Conforme descrito no capítulo precedente, as medidas da concentração de ozônio foram realizadas numa adaptação da montagem experimental que possibilitou a medida da absorção de UV em todo o comprimento do tubo de pós-descarga. O parâmetro variável nestas medidas foi a pressão, que exerce grande influência sobre a formação do O_3 . De fato, a produção desta espécie é favorecida em pressões mais elevadas, como pode-se observar na Figura 4.23.

A concentração de ozônio, medida pela espectroscopia por absorção de ultravioleta para a pressão de 400 Pa, foi de $7,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Este valor aproximadamente 4 ordens de grandeza inferior aos anteriormente apresentados para as concentrações de oxigênio atômico e molecular.

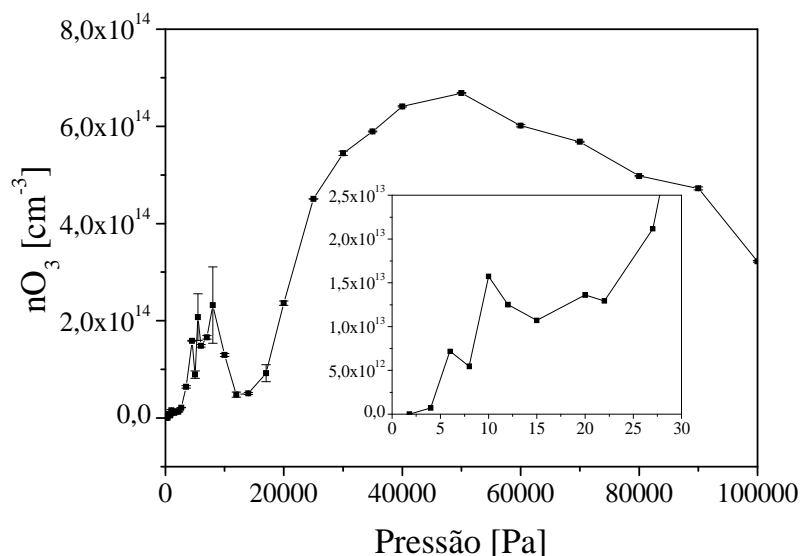


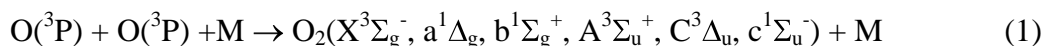
Figura 4.23 - Dosagem de ozônio em função da pressão na pós-descarga. No detalhe é apresentada noutra escala a concentração de ozônio a pressões mais baixas.

Hody e colaboradores [37] já haviam estimado que a concentração do ozônio teria valores assim baixos em pós-descargas de N_2 - O_2 a baixa pressão. No entanto, para verificar a reatividade do ozônio com o HTC, procedeu-se um novo experimento. Neste experimento uma amostra de HTC foi tratada na pressão de 50 kPa, com $T_{início}=333$ K e potência de plasma de 100 W. Nesta pressão, de acordo com a Figura 4.23, obtém-se a maior concentração de ozônio na montagem experimental do presente trabalho. Surpreendentemente a variação de massa da amostra foi nula e o HTC conservou sua coloração branca após o ensaio. Nenhum dos fenômenos anteriormente descritos, como a fusão da amostra, foi observado. O resultado deste experimento, aliado à baixa concentração do ozônio, permite descartar a influência desta espécie no tratamento do HTC em pós-descarga.

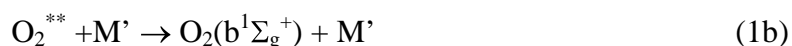
4.6.3 Metaestáveis do oxigênio molecular

Dentre as espécies presentes na pós-descarga Ar-O₂ com a capacidade de promover reações estão os estados metaestáveis do oxigênio. A importância do estudo destas espécies é de, primeiramente, verificar se efetivamente participam da transformação do HTC. Por outro lado, nas seções anteriores foi mostrado que na pós-descarga distante de Ar-O₂ o oxigênio atômico no estado fundamental é formado em grande quantidade. Há fortes indícios de que ele seja a principal espécie ativa para as transformações sofridas pelo HTC (ver Figuras 4.6 e 4.11). Desta forma pode-se monitorar a transformação do HTC pelo acompanhamento de uma transição óptica específica, neste caso a transição O₂ ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$). Para isto, será apresentado como esta transição está relacionada com a concentração do oxigênio atômico, bem como os resultados das medidas experimentais para demonstrar que é possível estabelecer esta relação.

Os estados metaestáveis do O₂ podem ser criados na pós-descarga por uma reação a três corpos, generalizada na seguinte forma [83-86]:

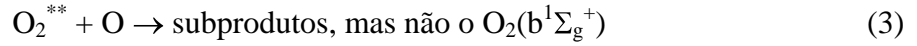
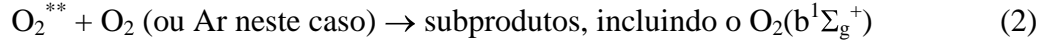


As espécies O₂(A³Σ_u⁺), O₂(C³Δ_u) e O₂(c¹Σ_u⁻) produzem, respectivamente, os sistemas de Herzberg I, Chamberlain e Herzberg II. A espécie O₂(b¹Σ_g⁺) por sua vez produz a banda atmosférica do oxigênio. Esta espécie é criada pelo mecanismo de Barth's [87]:



onde O₂^{**} é um estado intermediário ainda não identificado, a despeito dos fortes indícios que ele seja o estado O₂(A³Σ_u⁺) [87-88]. No presente trabalho, considerou-se apenas o estado O₂^{**} produzido pela reação (1) entre todos os outros estados. Denota-se α a *branching ratio* da reação (1) que conduz à formação de O₂^{**}, ou seja, k_{1α}/k₁.

A partir de [89], há duas possibilidades para o *quenching* do O_2^{**} :



É necessário ainda assumir que a troca do oxigênio pelo argônio na reação (2) não muda nem as constantes de reação nem seus subprodutos.

A relaxação do O_2^{**} ocorre Segundo a reação:



As perdas nas paredes também devem ser levadas em conta:



O valor da probabilidade de perda do O_2^{**} dado em [90] é estimado em um comportamento similar aos dos estados *singlet*. Essa é uma hipótese realista, como também sustentado por [83], mas a pressões superiores.

Nas pós-descargas de O_2 a quantidade de estados metaestáveis $O_2(^1\Delta_g)$ pode chegar até 10% da concentração dos estados fundamentais do O_2 . A reação:



pode influenciar a cinética do estado O_2^{**} . Contudo, não há dados disponíveis para este processo, e no caso específico do presente trabalho, onde o oxigênio está diluído em argônio, este processo pode ser desconsiderado.

O tempo de vida do estado O_2^{**} é considerado igual ao do estado ($A^3\Sigma_u^+$). Na pressão atmosférica a presença do ozônio deve ser considerada nos processos de criação dos estados O_2^{**} mas será desconsiderada aqui com base nas medidas de absorção de UV e em concordância com a literatura [91].

Dois pontos importantes devem ser aprofundados aqui. O primeiro diz respeito à influência do argônio. Pela falta de dados, assume-se que o argônio tenha comportamento similar ao do O_2 . O segundo ponto está relacionado com o valor da constante k_1^{**} . Murtagh et al [92] mostraram que a constante de recombinação a três corpos do oxigênio atômico para produzir os estados O_2^{**} é aproximadamente ~ 0.03 vezes a constante para todos os outros estados.

Assim, em regime permanente e em oxigênio puro:

$$[O_2^{**}] = \frac{\alpha k_1^{**} [O]^2 [N]}{k_2 [N] + k_3 [O] + A_4 + k_5} \quad (7)$$

onde $[N]=[O_2 \text{ or Ar}]$, $\alpha=0.03$ é o rendimento da produção do O_2^{**} entre todos os estados possíveis. As constantes de *quenching* do O_2^{**} por O são dadas na Tabela 4.2.

Desta forma é razoável afirmar que a concentração de O_2^{**} fica sempre abaixo de $[N_{O_2^{**}}] = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Quando comparada à concentração das demais espécies, o O_2^{**} não parece ser a espécie mais provável a realizar a gravura ou funcionalização do HTC.

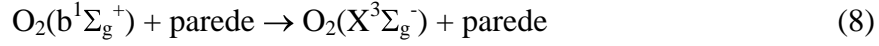
Tabela 4.2. Constantes de reação dos processos do sistema $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0)$

Reação	Constante de reação ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Ref.
$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2^{**} + M$	$M=O_2: k_1 = 4.7 \times 10^{-33} (300/Tg)^2$	[93]
	$M=Ar: k_1 = 9.26 \times 10^{-34} (298/Tg)$	[94]
	$\alpha=0.03$	[92]
$O_2^{**} + (O_2 \text{ or } O) \rightarrow \text{by-products}$	$k_2 = 4 \times 10^{-16}$	[3]
	$k_3/k_2 = 8.0$	[92]
	Mesmo valor para o Ar	
$O_2^{**} \rightarrow O_2 + h\nu$	$A_4=0.01 \text{ s}^{-1}$	[83]
$O_2^{**} + \text{parede} \rightarrow \text{by-products}$	$g_5 = 10^{-5}$	[90]
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{parede} \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{parede}$	$g_8 = 10^{-2}$ sobre vários metais	[95]
	$g_8 < 10^{-3}$ sobre sílica fundida	
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow \text{subprodutos}$	$k_9 = 4.0 \times 10^{-17}$	[96]
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow \text{subprodutos}$	$k_{10} = 8.0 \times 10^{-14}$	[97]
$O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$	$A_{11a}=0.083 \text{ s}^{-1}$	[83]
$O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v'=0) + h\nu$	$A_{11b}=0.079 \text{ s}^{-1}$	[83]
	$\gamma=0.15/\alpha$	[92]

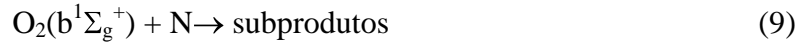
Para utilização desta emissão do sistema $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ na monitoração do tratamento do HTC em pós-descarga, uma vez conhecida a concentração do estado não identificado O_2^{**} , precisa-se do *branching ratio* da fonte de criação deste estado na reação (2), ou seja, o termo equivalente ao produto α dado na equação (7b), aqui denotado por γ .

Com isso pode-se determinar a evolução da concentração do estado *singlet* pelo balanço dos termos de criação e perda.

Para as perdas nas paredes:

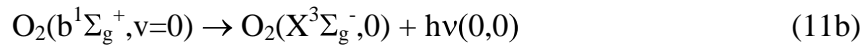
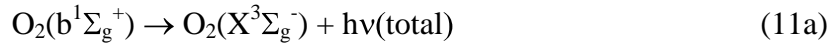


Deve-se considerar o *quenching* por O_2 de acordo com os seguintes processos:



Em medições realizadas nos perfis de emissão do *airglow* da atmosfera superior da terra [87] observa-se que há uma influência do nível vibracional do $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ nas taxas de *quenching* nestes dois processos (reações (9) e (10)). No entanto, como apenas a emissão do nível

O último mecanismo de perda é a relaxação do $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$ para o estado fundamental:



Finalmente, tem-se:

$$[\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+, v=0)] = A_{11b} \frac{\gamma k_2 [\text{N}] [\text{O}_2^{**}]}{k_8 + k_9 [\text{N}] + k_{10} [\text{O}] + A_{11a}} \quad (11)$$

Rearranjando as Eqs. (7) e (11), tem-se:

$$[\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+, v=0)] = A_{11b} \frac{\alpha \gamma k_1 k_2}{Q_1 Q_2} ([\text{O}][\text{N}])^2 \quad (12)$$

onde $Q_1 = k_8 + k_9 [\text{N}] + k_{10} [\text{O}] + A_{11a}$ e $Q_2 = k_2 [\text{N}] + k_3 [\text{O}] + A_4 + k_5$.

Como apenas a razão k_3/k_2 é conhecida [89], a expressão (12) deve ser usada na forma:

$$[\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+, v=0)] = A_{11b} \frac{\alpha \gamma k_1}{Q_1} \frac{([\text{O}][\text{N}])^2}{[\text{N}] + (k_3/k_2)[\text{O}] + A_4/k_2 + k_5/k_2} \quad (13)$$

A_4/k_2 e k_5/k_2 não são conhecidos, mas podem ser desconsiderados, como assumido em [89].

Desta forma:

$$[O_2(b^1\Sigma_g^+), v=0] = A_{11b} \frac{\alpha \gamma k_1}{Q_1} \frac{([O][N])^2}{[N] + (k_3/k_2)[O]} \quad (14)$$

As constantes dos processos de superfícies são dadas por:

$$k_s = g \frac{v_{th}}{2R} \quad (15)$$

Onde g é a probabilidade de perda na parede, da espécie com velocidade térmica v_{th} e R é o raio do tubo da descarga.

A respeito do valor da probabilidade de do O_2^{**} , os únicos valores disponíveis foram determinados por Sharpless *et al.* para diferentes substratos metálicos. O valor de g_8 é bastante elevado, e pode-se esperar que o valor na sílica fundida seja muito inferior.

A probabilidade de perda de O_2^{**} deve ter a mesma ordem de grandeza que a probabilidade de perda de outros estados metaestáveis na sílica fundida ou Pyrex, ou seja $\sim 10^{-4}$. De fato, avaliando-se as diferentes contribuições em Q_1 observa-se que o termo de perda de O_2 por recombinação na superfície torna-se desprezível nas condições de nossos experimentos. Na Figura 4.24 apresenta-se a evolução espacial da intensidade da transição da banda atmosférica do oxigênio, sem porta-amostras, com dados experimentais e calculados. A evolução foi calculada considerando dois processos de perda, a saber: a reação (1) e um processo de superfície.



A concentração do oxigênio atômico segue o seguinte comportamento:

$$[O(^3P)] = \frac{1}{-\alpha + \left(\alpha + \frac{1}{[O(^3P)]_0} \right) \exp\left(\frac{k_{16}z}{v_g} \right)} \quad (17)$$

onde $\alpha = \frac{2k_1[N]}{k_{16}}$ e v_g é velocidade do gás.

O único parâmetro usado neste modelo é a probabilidade de perda do oxigênio $O(^3P)$ na sílica fundida. Para duas condições de pressão encontrou-se $g_{O/fused\ silica} = 2.8 \pm 0.2 \times 10^{-4}$. Este valor é muito próximo ao de Lefèvre *et al.* [98]. O bom acordo entre os dados teóricos e experimentais mostra que, através do modelo descrito, a intensidade da transição $O_2 (b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0)$ pode ser usada como monitor da interação do HTC com a pós-descarga Ar- O_2 .

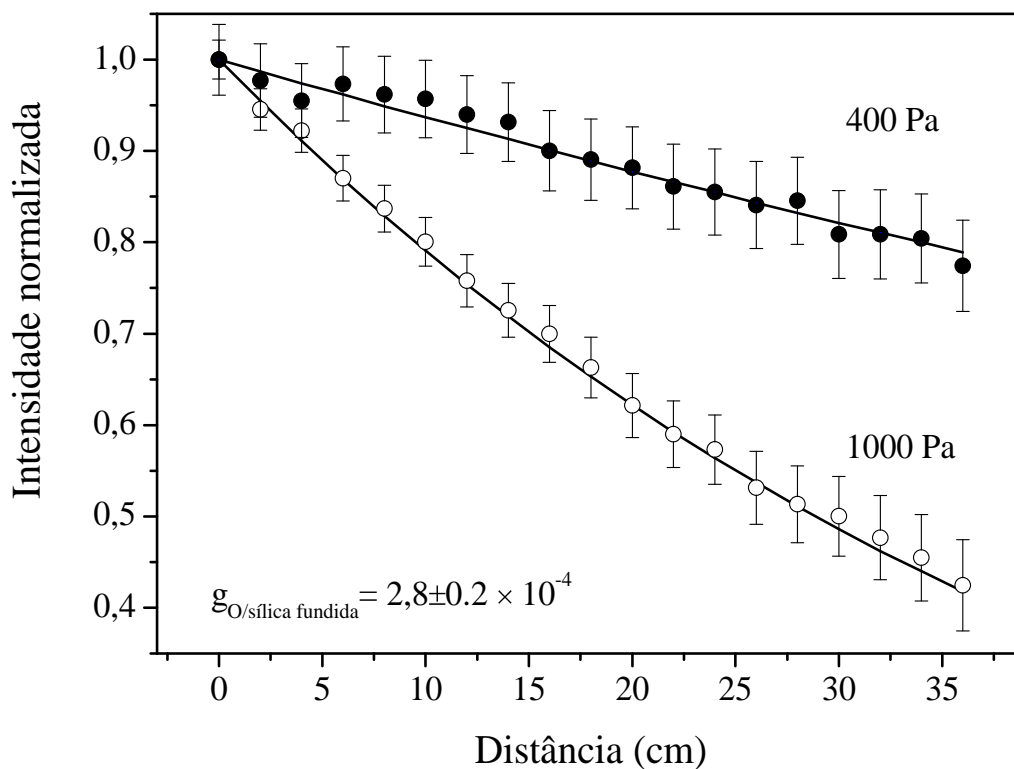


Figura 4.24 - Intensidade da transição a 762 nm da banda atmosférica do oxigênio, $O_2 (b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0)$, em função da distância na pós-descarga. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas simulam o comportamento teórico.

Destes resultados conclui-se:

- O ozônio está presente em pequenas quantidades e mesmo a pressões elevadas, onde sua formação é favorecida, não produz efeitos de gravura ou funcionalização no HTC.
- Os metaestáveis do oxigênio, com 4,5 eV, devem estar presentes em concentrações muito inferiores às de oxigênio atômico e molecular, e podem ser desconsiderados das análises de mecanismos de interação.
- As espécies com capacidade para reagir com o HTC, e em concentração suficiente para fazê-lo de modo significativo são o oxigênio atômico e o oxigênio molecular.

A maneira como se dá a interação destas espécies com uma molécula orgânica é apresentada a seguir.

4.7 Reações químicas entre o HTC e a pós-descarga Ar-O₂

Uma vez conhecidas as espécies com maior probabilidade de reação com o HTC, e tendo conhecimento de suas concentrações, quer por medida, quer por estimativa, pode-se sugerir as possíveis reações químicas que ocorrerão na exposição do HTC à pós-descarga Ar-O₂.

Boa parte do entendimento destas reações se dá pelos estudos de tratamento de polímeros, notadamente para o polietileno de ultra alto peso molecular UHMWPE, os quais são muitas vezes desenvolvidos por irradiação do material por UV em presença de oxigênio [55, 56, 81]. Os pontos em comum entre estas tecnologias e o presente trabalho estão ligados à semelhança das moléculas, e ao mecanismo de iniciação das reações. No caso do tratamento dos polímeros a radiação UV tem energia suficiente para quebrar uma ligação C-H, ou C-C, e formar

radicais, na seguinte forma:



onde **R** é uma cadeia carbônica do tipo alceno

R[•], R₁[•] e R₂[•] são radicais de tipo alquil

e **hν** é a energia de um fóton de frequência ν.

Estes radicais na presença de oxigênio molecular e do oxigênio atômico (criado por fotodissociação), continuarão reagindo com o meio.

No caso dos tratamentos do HTC em pós-descarga contendo oxigênio o mecanismo de iniciação das reações é semelhante, porém, a abstração do átomo de oxigênio da cadeia do alceno se dá pela recombinação do oxigênio atômico na superfície da amostra [37], segundo:



Assim, além da formação de um OH, tem-se a formação de um radical que reagirá com as espécies presentes na pós-descarga.

Como resultado da difusão do oxigênio no material orgânico (polímero ou HTC) acontecem algumas reações em cadeia. Estas reações podem conduzir à reticulação do material tratado, mas também pode haver quebra das cadeias moleculares com formação de produtos gasosos, como os hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Pode haver ainda a formação de produtos de oxidação e a criação de insaturações [3].

A tabela 4.3 apresenta uma série de reações citadas como continuidade ao processo de degradação tanto de polímeros [55,58] como do HTC [3], após iniciado o processo pela formação do radical alquila.

Tabela 4.3 - Reações possíveis do HTC com a atmosfera na pós-descarga após a formação do radical alquila.

Reação	Formação de	Ref.	Reação
$R_1^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow R_1R_2$	Cadeia reticulada	[55-81]	21
$R^\bullet + O_2 \rightarrow R-O-O^\bullet$	Radical peróxido	[55-81]	22
$R_1-O-O^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow R_1-O-O-R_2$	Peróxido	[55-81]	23
$R_1-O-O-R_2 \rightarrow R_1O^\bullet + R_2O^\bullet$	Radicais alcoxis	[55-81]	24
$R-O-O^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow R_1-O-O-H + R_2^\bullet$	Hidroperóxido e radical alquil	[55-81]	25
$R-O-O-H \rightarrow R_1O^\bullet + OH^\bullet$	Radical alcoxi e hidroxila	[55]	26
$R_1O^\bullet + R_2 \rightarrow R_1-OH + R_2^\bullet$	Álcool e radical alquil	[55-81]	27
$R_1O^\bullet + R_2^\bullet \rightarrow R_1-O-R_2$	Éter	[3]	28
$R-O-O^\bullet \rightarrow R_2=R_3 + H-R_4=O + OH^\bullet$	Alceno, aldeído e hidroxila (scission β)	[3]	29
$H-R_1=O + O_2 + 2R_2 \rightarrow O=R_3-O-H + H_2O + 2R_2^\bullet$	Ácido carboxílico, água e radical alquil	[81]	30
$O=R_1-O-H + R_2-O-H \rightarrow O=R_3-O-R_4 + H_2O$	Éster e água	[81]	31
$O=R_1-O-H + R_2 \rightarrow R_3=O + R_4^\bullet + H_2O$	Cetona, radical alquil e água	[81]	32

As reações 24 e 26 são produzidas por homólise da ligação O-O [3]. Esta decomposição direta acontece de maneira muito rápida, pois os peróxidos (e hidroperóxidos) são compostos muito instáveis [99].

Na Figura 4.apresenta-se um esquema recapitulativo dos diversos mecanismos reacionais citados na Tabela 4.3. Este esquema, adaptado de [3], mostra diversos encadeamentos possíveis para reações entre as substâncias formadas a partir do radical criado pela abstração de um átomo de hidrogênio do HTC, na presença de oxigênio atômico e de oxigênio molecular.

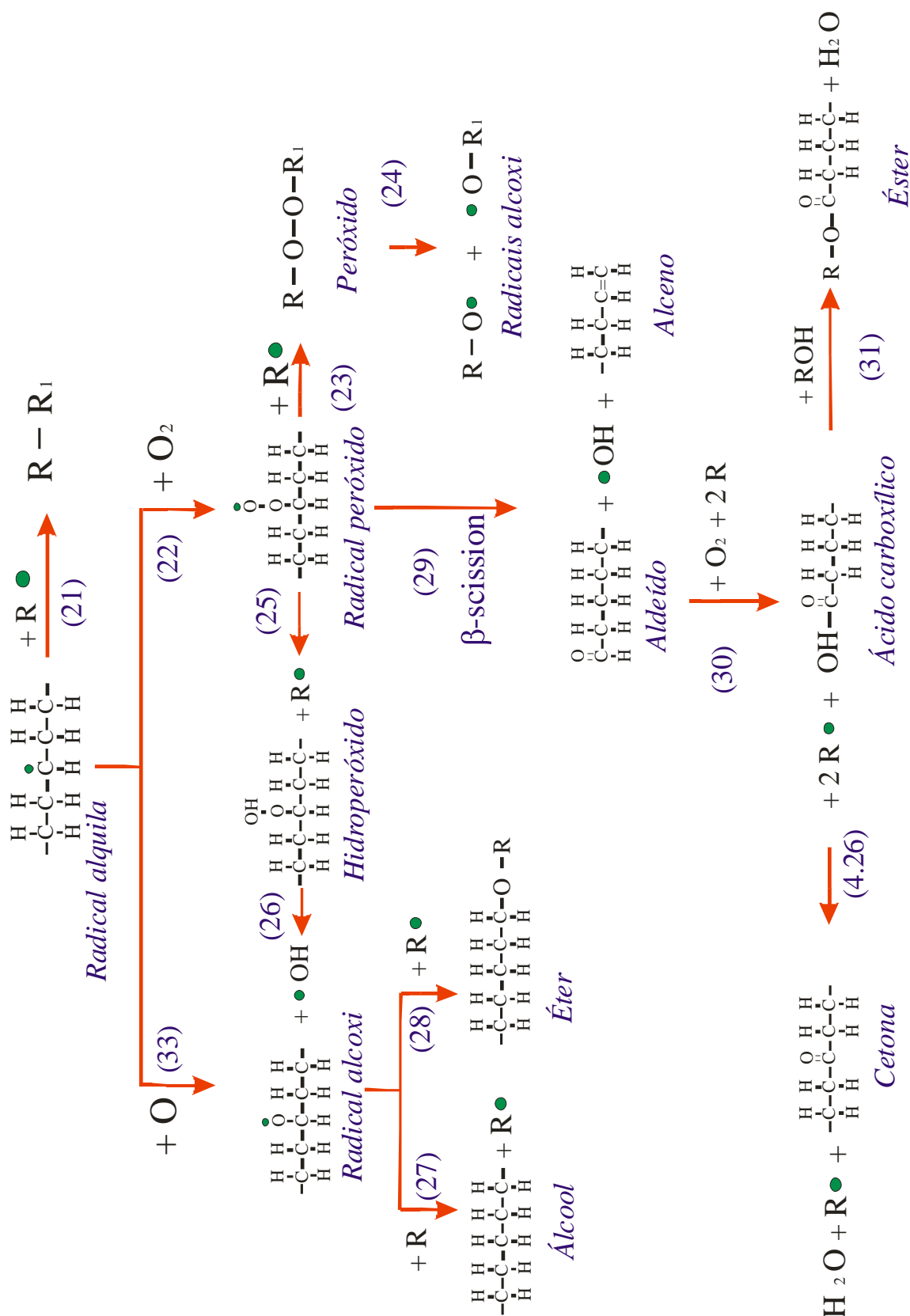


Figura 4.25 - Esquema recapitulativo dos diversos mecanismos reacionais apresentados.

Adaptado de [3].

A agregação de átomos de oxigênio na cadeia carbônica é associada à queda na quantidade de oxigênio atômico no volume gasoso, como pode ser visto na Figura 4.6. Então o oxigênio atômico, citado em vários trabalhos como o responsável pela gravura de uma cadeia carbônica, apresenta efeito contrário. A Figura 4.6 em conjunto com a 4.25 e demais resultados deste trabalho mostram uma clara associação entre o O e a funcionalização do HTC.

Fica evidente a importância do O como meio de iniciar a reação de degradação do HTC, como sugere a reação 20. Uma vez iniciada esta formação de radical alcoxy, para haver gravura é necessário haver O_2 , para dar origem a reação 29, que leva à β -scission, e consequentemente à gravura.

As experiências realizadas ao longo da tese segerem uma forte dependência taxa de variação de massa com a temperatura do HTC. As reações que levam à reticulação, bem como aquelas que conduzem à agregação do oxigênio na cadeia carbônica são favorecidas pelo aumento da temperatura.

Ao final deste estudo podemos descrever as diferentes etapas do processo de transformação do HTC. Após um curto estado transiente, cuja duração depende da temperatura da amostra no início do tratamento, onde são observadas elevadas taxas de gravura do HTC, a amostra começa a ganhar peso. A interação de espécies ativas do gás com o HTC entrega energia suficiente para aquecer tanto a amostra quanto o gás, afetando as taxas da cinética do processo. Apenas uma explicação é plausível para as mudanças observadas no volume do HTC. Desde que cadeias radicalares devem estar presentes em quase toda profundidade da amostra, cadeias mais curtas, que são subprodutos da quebra das cadeias longas na superfície livre da amostra, difundem-se para o centro da amostra. De fato, se as espécies O_2 e $O_2(^1\Delta_g)$ podem se difundir em fase líquida [81] podemos duvidar que os átomos de oxigênio, que iniciam a síntese dos radicais,

comporte-se da mesma forma, ao menos durante o início do tratamento. Eles provavelmente reagirão com o alceno ou seus subprodutos tão logo os encontrem. Quando a fase sólida aparece (cerca de 40 minutos após o início do tratamento), o problema torna-se muito diferente, uma vez que a temperatura cai e com isso todas as reações químicas são desaceleradas. A interação dos átomos de oxigênio com a fase sólida em crescimento não é mais eficiente. É por isso que após cerca de 20 minutos, quando a temperatura atinge um patamar, a fase sólida aparece e flutua sobre o líquido. A reticulação de cadeias radicalares longas é possível nesse instante porque elas têm a mobilidade suficiente na temperatura do patamar. Os grupos funcionais destas cadeias longas parecem ser formados por oxigênio ligado com ligações duplas em vez de grupos com OH, por causa dos caminhos possíveis de reação que sugerem a transformação das cadeias reticuladas e produção de vapor d'água, que é provavelmente o principal componente das bolhas. O processo de reticulação dura cerca de quinze minutos até que a fase sólida cubra toda a superfície da amostra. O coalescimento das bolhas é devido, principalmente a restrição física imposta pelo filme sólido à sua saída, permitindo que ao se movimentar pela amostra as bolhas se encontrem e unam-se, geralmente no canto da amostra. Apenas quando bolhas muito grandes são produzidas o limite de resistência mecânica do filme sólido pode ser atingido, e então as bolhas explodem na fase gasosa e por ela são arrastadas. Então, a presença da fase sólida faz a temperatura da amostra cair, causando a diminuição da taxa de evaporação do líquido. A fonte de calor gerada pelas reações de superfície também é afetada quando as espécies ativas encontram na superfície não o alceno, mas outros compostos. Com tudo isso, as velocidades das reações caem e o líquido se torna cada vez mais viscoso, tendo uma aparência de cera ao final do ensaio.

Estas observações deram origem ao último delineamento experimental do presente trabalho. Propôs-se controlar a temperatura do HTC durante o tratamento para evitar o seu aquecimento excessivo e toda a transformação anteriormente descrita. Desta forma pode-se

evitar as reações que levam a funcionalização, ou minimizá-las, de modo que o HTC sofra gravura. A maneira escolhida para fazer este controle de temperatura foi pulsar o plasma. Os resultados deste procedimento são descritos a seguir.

4.8 Tratamento do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado

A descrição prévia do fenômeno traz a possibilidade de que a eficiência da gravura do hexatriacontano seja aumentada pelo controle da temperatura do substrato. O meio utilizado no presente trabalho para fazê-lo foi pulsar a descarga. Pulsando o plasma pode-se relaxar, durante o período desligado (t_{off}), o excesso de energia depositado no HTC pelas reações de superfície durante o período ligado (t_{on}). Assim pode-se evitar o aquecimento da amostra pelas reações de superfície.

Na Figura 4.26 apresenta-se o resultado de uma série de experiências conduzidas com plasma pulsado. A frequência de trabalho foi de 500 Hz com um duty cycle $\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} = 20\%$.

Nestas condições a temperatura da amostra é bastante estável, ficando durante toda a experiência na faixa de (313 ± 3) K. O HTC é gravado continuamente, em função do tempo, a uma taxa constante. A pressão na pós-descarga foi mantida em 400 Pa, como nos tratamentos anteriores.

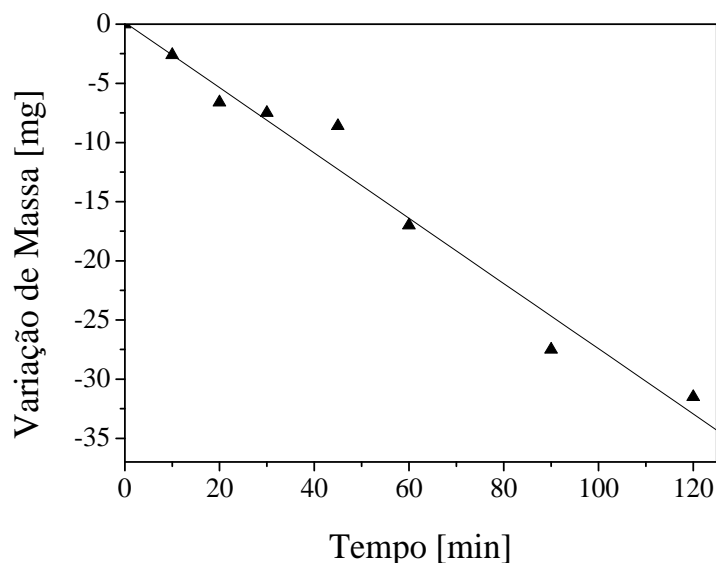


Figura 4.26 - Evolução da perda de massa do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado de Ar-O₂. Frequência do pulso 500 Hz e *duty cycle* 20%.

Este resultado confirma a hipótese que durante o tempo t_{off} o HTC consegue relaxar a energia que recebeu das reações de superfície com a pós-descarga, e assim evitar a série de transformações anteriormente detalhada, que conduzem a funcionalização do material e à agregação do oxigênio na cadeia carbônica.

Também pode-se concluir que a reticulação é desprezível à baixa temperatura. Portanto, o controle do processo de gravura, e por consequência do processo de limpeza, pode ser otimizado trabalhando-se a temperaturas mais baixas, nas quais têm-se um maior controle sobre as reações de superfície. Nestas condições o oxigênio não é agregado no HTC, e as taxas de gravura são bastante elevadas, como pode ser observado na comparação com os resultados de outros autores na Tabela 2.5.

Por outro lado, quando a temperatura aumenta, uma vez que a funcionalização se origina pelas mesmas espécies que a gravura, a taxa de gravura cai pela depleção de espécies ativas que estão participando de outro processo.

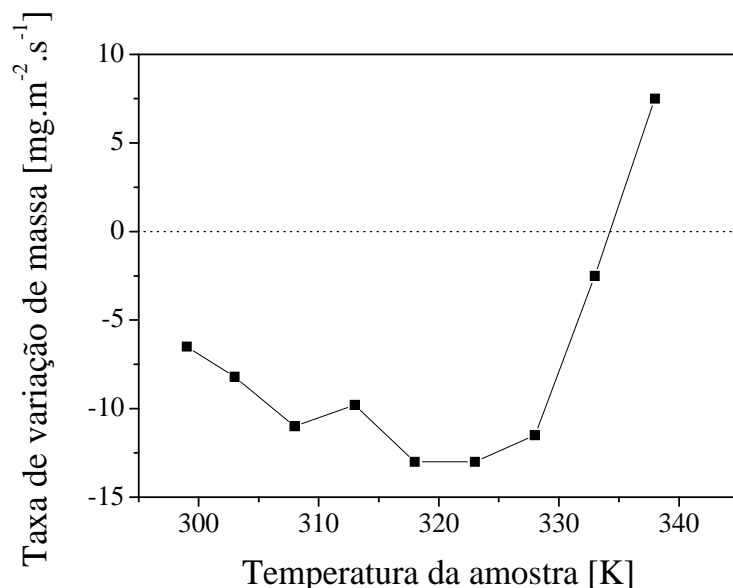


Figura 4.27 - Evolução da taxa de variação de massa do HTC em pós-descarga de plasma microondas pulsado de Ar-O₂ a diferentes temperaturas.

Como pode ser observado na Figura 4.27, há uma clara dependência da taxa de variação de massa do HTC com a temperatura. Se por um lado para temperaturas baixas observa-se a gravura do material, mesmo pulsando o plasma, quando a temperatura da amostra é mais elevada não é possível evitar as reações que conduzem à funcionalização do material. Esta modificação de comportamento ocorre de maneira progressiva, como mostra a evolução da taxa de variação de massa com a temperatura. O crescimento praticamente linear da taxa de gravura com a temperatura, observado entre ~ 300 e 320 K, é desacelerado entre ~ 320 e 330 K. A partir dos 330 K a componente de funcionalização passa a ser mais importante, e a perda de massa se reduz, chegando a ser observado um ganho de massa significativo na amostra processada a 338 K.

Desta forma fica comprovado o efeito da temperatura sobre a transformação do hexatriacontano. O controle deste parâmetro permite favorecer as reações desejadas no tratamento, seja para a gravura, seja para a funcionalização e reticulação.

Com relação à limpeza por plasma, o presente trabalho contribui com o esclarecimento dos mecanismos que conduzem à chamada “passivação” da superfície, indicando que o controle da temperatura é a chave para evitar este fenômeno.

Também fica evidenciado que substâncias orgânicas de origem parafínica podem ser eficientemente removidas em uma pós-descarga Ar-O₂, sendo o artifício de pulsar o plasma efetivo na interrupção das reações de superfície que conduzem ao aquecimento do material.

Capítulo 5 – Síntese dos resultados e conclusões

Neste capítulo descrevemos as principais conclusões do presente trabalho. Primeiramente, com base nos experimentos iniciais com amostra de maior comprimento, conclui-se que:

- A amostra funde durante sua exposição à pós-descarga Ar-O₂, mesmo quando está em temperaturas inferiores à temperatura de fusão do HTC. Esta fusão da amostra na pós-descarga inicia-se mais rapidamente para temperaturas mais elevadas; Nestes experimentos a fusão não se estendeu por toda superfície da amostra. O tamanho da poça de fusão também é influenciado pela temperatura, sendo maior para temperaturas mais elevadas;
- Nas amostras maiores (comprimento de 105 mm) a taxa de gravura diminui com o aumento da temperatura. Para tratamentos realizados em temperaturas superiores a 320 K observa-se que as amostras ganham massa;
- Uma vez que apenas uma parte do material funde-se durante o tratamento, as transformações sofridas pelo HTC são diferentes em cada porção da amostra.
- A diminuição do tamanho da amostra de 105 x 15 mm² para 22 x 15 mm² resultou em tratamentos homogêneos em toda a superfície da amostra. No entanto, de acordo com o tempo de tratamento e a temperatura da amostra, observa-se que nem sempre a fusão se estende em toda a profundidade do HTC;

Estudos do volume gasoso foram realizados para determinar quais as espécies ativas presentes a suas concentrações. Com este resultado foi possível determinar quais as espécies com maior probabilidade de reagir com o HTC. Destes estudos conclui-se que:

- As espécies ativas presentes em quantidades mais elevadas são o oxigênio molecular e o oxigênio atômico. Nas condições de tratamento observou-se que as concentrações destas espécies são, respectivamente: $[O_2] = 8,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $[O] = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;
- O ozônio é produzido em pequenas quantidades nas condições de tratamento empregadas no presente trabalho. A concentração desta espécie foi medida em $[O_3] = 7,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Mesmo na condição de máxima formação do ozônio, à 50 kPa, onde $[O_3] = 6,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, o tratamento da amostra não apresentou qualquer sinal de transformação do HTC, e a variação de massa da amostra foi nula. Com base nestes resultados pode-se descartar a influência do ozônio no tratamento do HTC em pós-descarga de Ar-O₂;
- Com relação aos metaestáveis do oxigênio, que tendo 4,5 eV poderiam promover reações com o HTC, sua concentração fica sempre abaixo de 10^{10} cm^{-3} . Quando comparada à concentração das demais espécies, o efeito das espécies metaestáveis do oxigênio pode ser desprezado.
- A intensidade da transição do O₂ ($b^1\Sigma_g^+, v=0 - X^3\Sigma_g^-, v'=0$) a 762 nm pode ser usada como monitor da interação de um alceno pesado com uma pós-descarga distante de Ar-O₂. Esta intensidade está relacionada com a concentração do O(³P). Este aspecto é extremamente importante, uma vez que a temperatura do tratamento é modificada por reações de superfície, que entregam calor para a amostra.

A partir da adequação do tamanho da amostra foram realizados estudos cinéticos, dos quais conclui-se que:

- As reações de superfície entre a pós-descarga e o HTC são intensas o suficiente para aquecerem a amostra a até, aproximadamente, 370 K. O gás da pós-descarga também é aquecido por estas reações, e mesmo fluindo a 1000 sccm tem um acréscimo de 8 K em sua temperatura; este aquecimento da amostra é diretamente relacionado ao consumo de oxigênio atômico na pós-descarga.
- Mesmo com a fusão completa da superfície das amostras, as transformações sofridas pelo HTC durante sua exposição à pós-descarga são transientes. Estas transformações estão diretamente relacionadas com o consumo de oxigênio atômico e com a temperatura da amostra;
- O oxigênio atômico age na formação de radicais na amostra, pois propicia a abstração de um átomo de hidrogênio da cadeia do HTC. Uma vez iniciada esta formação de radical alquila, para haver gravura é necessário haver oxigênio molecular. Esta espécie, ao combinar-se com o radical alquila gera um radical peróxido, que por sua instabilidade rompe-se através do mecanismo β -scission; levando à gravura HTC;
- As modificações de composição química da amostra ocorrem preponderantemente nos 40 minutos iniciais do tratamento. O oxigênio, que não faz parte da composição teórica inicial da amostra, atinge uma concentração superior a 5%, que se mantém estável dos 40 aos 120 minutos do tratamento;
- A agregação de átomos de oxigênio na cadeia carbônica está associada à queda na quantidade de oxigênio atômico no volume gasoso. Então o oxigênio atômico, citado em vários trabalhos como o responsável pela gravura de uma cadeia carbônica, na ausência de oxigênio molecular, conduz à funcionalização do HTC;

- Os caminhos de reação que serão seguidos pelo HTC após a formação dos radicais alquila são fortemente dependentes da temperatura da amostra. Nas temperaturas mais elevadas são favorecidos os caminhos de reação entre os radicais e o oxigênio atômico, com consequente agregação desta espécie na estrutura da amostra. As reações que conduzem à reticulação dos hidrocarbonetos também são favorecidas pela elevação da temperatura;

Dos estudos em pós-descarga microondas, pulsada a 500 Hz, com duty cycle de 20%, conclui-se que:

- A utilização de plasma pulsado evitou o aquecimento incontrolável das amostras. Isto ocorre porque durante o tempo desligado o HTC consegue relaxar a energia que recebeu das reações de superfície com a pós-descarga. Desta forma é possível evitar a série de transformações anteriormente detalhada, que conduzem a funcionalização do material e à agregação do oxigênio na cadeia carbônica.
- Mesmo que tenham havido transformações no HTC, a velocidade de remoção deve ter sido muito superior, de sorte que o material transformado também é rapidamente removido.
- Os resultados das experiências em pós descarga Ar-O₂ de microondas plasma pulsado confirmam que a reticulação é desprezível à baixa temperatura. Portanto, o processo de gravura, e por consequência o processo de limpeza por plasma, pode ser otimizado trabalhando-se a temperaturas mais baixas, nas quais têm-se um maior controle sobre as reações de superfície. Nestas condições o oxigênio não é agregado no HTC, e as taxas de gravura são bastante elevadas.
- Há uma clara dependência da taxa de variação de massa do HTC com a

temperatura. Se para temperaturas baixas observa-se a gravura do material, mesmo pulsando o plasma, quando a temperatura da amostra é mais elevada não é possível evitar as reações que conduzem à funcionalização do material. Esta modificação de comportamento ocorre de maneira progressiva, como mostra a evolução da taxa de variação de massa com a temperatura. O crescimento praticamente linear da taxa de gravura com a temperatura, observado entre ~ 300 e 320 K, é desacelerado entre ~ 320 e 330 K. A partir dos 330 K a componente de funcionalização passa a ser mais importante, e a perda de massa se reduz. Por fim observa-se um significativo ganho de massa na amostra processada a 338 K.

Desta forma fica comprovado o efeito da temperatura sobre a transformação do hexatriacontano. O controle deste parâmetro permite favorecer as reações desejadas no tratamento, seja para a gravura, seja para a funcionalização e reticulação.

Fica evidenciado que substâncias orgânicas de origem parafínica podem ser eficientemente removidas em uma pós-descarga Ar-O₂, sendo o artifício de pulsar o plasma efetivo na interrupção das reações de superfície que conduzem ao aquecimento do material.

A contribuição do presente trabalho para a limpeza por plasma diz respeito ao esclarecimento dos mecanismos que conduzem à chamada “passivação” da superfície, indicando que o controle da temperatura e das concentrações de oxigênio molecular e atômico são a chave para evitar este fenômeno.

Sugestões

Ao final deste trabalho, mesmo com o entendimento de alguns mecanismos da interação entre a pós-descarga Ar-O₂ e o HTC, observa-se que há muito por avançar na compreensão dos fenômenos da limpeza por plasma. Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- O estudo da interação do plasma com o HTC na região da descarga, para evidenciar efeitos de bombardeamento e radiação;
- O estudo da interação da descarga e da pós-descarga com moléculas padrão que possuam outras funções químicas presentes nos óleos e demais contaminantes orgânicos;
- A utilização de uma micro-balança como porta amostra para agilização dos estudos cinéticos;
- Um estudo semelhante ao do presente trabalho, usando como amostra um substrato metálico recoberto com uma camada de HTC de espessura bem menor que a da amostra aqui utilizada (4 mm).
- O estudo da remoção de parafinas em componentes moldados por injeção.

Referências Bibliográficas

- [1] PETASCH, W.; KEGEL, B.; SCHMID, H.; LENDENMANN, K.; KELLER, H.U. Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications. *Surface and Coatings Technology*. v. 97, p. 176-181, 1997.
- [2] MARCHETTI, Mario. **Aspects globaux et locaux de la mise en oeuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale**; Tese de doutorado, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2001, disponível em <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=marchetti>
- [3] HODY, Virginie. **Préparation de surfaces industrielles par plasmas froids. Contribution à l'étude des mécanismes élémentaires d'interaction entre une post-décharge N2-O2 et l'hexatriacontane**, Tese de doutorado, Institut National Polytechnique de Lorraine", Nancy, 2004.
- [4] AMES, D. P., CHELLI, S.J.; Surface contamination effects on film adhesion on metals and organic polymers; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 187, Issues 2-3, 22, p. 199-207, 2004.
- [5] MURILLO, Richard, **Nettoyage de surface par plasma froid: Etude de l'interaction plasma – molécule organique**; Tese de doutorado, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.
- [6] KORZEC, D; RAPP, J.; THEIRICH, D., ENGEMANN, J.; Cleaning of metal parts in oxygen radio frequency plasma: Process study; **J. Vac. Sci. Technol. A**, 12 (2), p.369-378 ; 1994.
- [7] MPC Service, Os fundamentos do sistema de limpeza através do jateamento com gelo seco; disponível em <http://www.mpcservice.com.br/dryice.asp>
- [8] SINAPTEC, Equipments ultrasons; Lille; disponível em: http://www.sinaptec.fr/ultrasons/ultrasons_et_fluides
- [9] PANWELD Thermal Cleaning, disponível em http://www.thermalcleaning.net/thermal_cleaning_scirocco.htm
- [10] WEBSTER, H. G., Electrolytic ferrous metal cleaning, United States Patent Office, 1957. Disponível em <http://www.freepatentsonline.com/2801215.pdf>
- [11] MORIN, Philippe; Des exemples de contrôle de l'évolution de systèmes chimiques; disponível em <http://freephysique.free.fr/cours%2081.html#ancrer11218>.
- [12] BAXTER, B., KARMALI, A.; RIZA F.; STEMNISKI, J.; STEPHENSON R.; SZYMANOWSKI, R.; VICKERS, D.; WOODWELL, B.; ANDERSEN, S. O.; BONNELYCKE, N.; SPARKS, J.; ZATZ, M.; Environmental Protection Agency, USA, 1991 disponível em <http://www.epa.gov/Ozone/snap/icel/precis.pdf>
- [13] WALTER, A.E., Parker, J. W., Solvent-based cleaning: A viable alternative for precision cleaning, *Precision cleaning*, Fevereiro 1994
- [14] MATTOS, Marluza. Assessoria de comunicação social do Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2007. disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=31458>.
- [15] REYMOND, Bernard; Les solvants de nettoyage de précision: quelles solutions pour l'avenir?; La lettre de l'I.F.E.T.S. n.29. 2001. disponível em: http://www.ifets.org/ifets_pages/lettre29.html#sujet3

- [16] MICELL Technologies; disponível em: <http://www.micell.com/technology1.asp>
- [17] ELKINS, J.W. Chlorofluorocarbons (CFCs). In: The Chapman & Hall Encyclopedia of Environmental Science, edited by David E. Alexander and Rhodes W. Fairbridge. Boston: Kluwer Academic, MA, p.78-80, 1999. Disponível em: <http://www.cmdl.noaa.gov/noah/publictn/elkins/cfcs.html>.
- [18] PIROTTA, R., Pava, V., Replacement of CFCs with Supercritical Carbon Dioxide for precision parts cleaning, USA National Defense Center for Environmental Excellence, Johnstown
- [19] TORRES, B. B., Andrade, L. H., Bazito, L.C., Freire, R.S., Química Verde, I Escola de Verão em Química Verde, Instituto de Química, USP, São Paulo, 2007. Disponível em <http://quimicaverde.iq.usp.br/materiais/IEVQV/Apostila.pdf>
- [20] SMITH, C. W., Apparatus for applying ultrasonic energy in precision cleaning, US patent Patent number: 5337446 Filing date: 27 Oct 1992 Issue date: 16 Aug 1994 Inventors: Charles W. Smith, Thomas B. Stanford, Jr. Assignees: Autoclave Engineers, Inc., Hughes Aircraft Company
- [21] <http://www.liverpoolmuseums.org.uk/conservation/technologies/sculptureandmonuments/laserclean.asp> acesso em 23/04/2008.
- [22] VOSSSEN, J. L., The preparation of substrates for film deposition using glow discharge techniques, J. Phys. E: Sci. Instrum., vol. 12, p. 159-167, 1979
- [23] KOMINIAK, G. J., UHL, J.E., *In situ* investigation of substrate surface recontamination during glow-discharge sputter cleaning, J. Vac. Sci. Technol., vol. 13, p. 170-174, 1976.
- [24] SANTOS, M.A.; SILVA, H.R.T.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R. Oil removal and nitring of sintered parts using a DC discharge. Surface and Coatings Technology. v. 195, p. 198-203, 2005.
- [25] O'KANE, D. F., MITTAL, K.L., Plasma cleaning of metal surfaces, J. Vac. Sci. Technol, vol. 11, p. 587-589, 1974.
- [26] STEFFEN, H., SHWARZ, J., KERSTEN, H., BEHNKE, J.F., EGGS, C., Process control of RF plasma assisted surface cleaning, Thin Solid Films, vol. 283, p. 158-164, 1996.
- [27] MURILLO, R., PONCIN-EPAILLARD, F., SEGUI, Y., Plasma etching of organic material: Combined effects of charged and neutral species, Eur. Phys. J. Appl. Phys., vol. 37, p. 299-305, 2007.
- [28] BELKIND, A.; KROMMENHOEK, S.; LI, H.; ORBAN, Z.; JANSEN, F. Removal of Oil from Metals by Plasma Techniques Surface and Coatings Technology. v. 68-69, p. 804-804, 1994.
- [29] BELKIND, A.; LI, H.; CLOW, H.; JANSEN, F. Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode Surface and Coatings Technology. v. 77, p. 738-743, 1995.
- [30] BELKIND, A.; ZARRABIAN, S.; ENGLE, F. Plasma cleaning of metals: lubricant oil removal. Metal Finishing. v. 94, Issue 7, p. 19-22, 1996.
- [31] L LEFEVRE, L.; BELMONTE, T.; CZERWIEC, T.; RICARD, A.; MICHEL, H. Study of late argon-nitrogen post-discharge interactions with oxidized iron surfaces. Applied Surface Science. v. 153, p. 85-95, 2000.
- [32] BELMONTE, T.; CZERWIEC, T.; MICHEL, H. Fundamentals and applications of late post-discharge processes. Surface and Coatings Technology. v.142-144, p.306-313, 2001.
- [33] MEZERETTE, D.; BELMONTE, T.; HUGON, R.; CZERWIEC, T.; HENRION, G.; MICHEL, H. Surface cleaning and passivation of an iron foil by a nitrogen

- post-discharge surface treatment. *Surface and Coatings Technology*. v. 142-144, p. 761-766, 2001.
- [34] MEZERETTE, D.; BELMONTE, T.; HUGON, R.; CZERWIEC, T.; HENRION, G.; MICHEL, H. Study of the surface mechanisms in an Ar-N₂ post-discharge cleaning process. *Surface and Coatings Technology*. v. 169-170, p. 181-185, 2003.
- [35] BELMONTE, T.; PINTASSILGO, C.D.; CZERWIEC, T.; HENRION, G.; HODY, V.; THIÉBAUT, J.M.; LOUREIRO, J., Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines. *Surface and Coatings Technology*; 2005
- [36] HODY, V., BELMONTE, T., PINTASSILGO, C. D., PONCIN-EPAILLARD, F., CZERWIEC, T., HENRION, G., SEGUI, Y., LOUREIRO, J., Modification of Hexatriacontano by O₂-N₂ Microwave Post-Discharges, *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 26, p. 251-266, 2006.
- [37] HODY, V., BELMONTE, T., CZERWIEC, T., HENRION, G., THIEBAUT, J. M., Oxygen grafting and etching of hexatriacontano in late N₂-O₂ post-discharges, *Thin Solid Films*, vol. 506-507, p. 212-216, 2006.
- [38] THIEBAUT, J. M., BELMONTE, T., CHALEIX, D., CHOQUET, P., BARAVIAN, G., PUECH, V., MICHEL, H., Comparison of surface cleaning by two atmospheric pressure discharges, vol. 169-170, p. 186-189, 2003.
- [39] BÁRDOŠ, L.; BARÁNKOVÁ, H. Radio frequency hollow cathode source for large area cold atmospheric plasma applications. *Surface and Coatings Technology*. v. 133-134, p. 522-527, 2000.
- [40] BARÁNKOVÁ, H., BÁRDOŠ, L., Hollow cathode cold atmospheric plasma source with monoatomic and molecular gases, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163-164, p. 649-653, 2003.
- [41] BARÁNKOVÁ, H., BÁRDOŠ, L., Hollow cathode atmospheric pressure plasma sources for surface treatment, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, p. 63-67, 2003.
- [42] MOZETIC, M.; ZALAR, A., Discharge cleaning of aluminium components, *Vacuum*. v.71, p. 233-236, 2003
- [43] HOLLAND, L., The cleaning of glass in a glow discharge, *British Journal of Applied Physics*, vol. 9, p. 410-415, 1958.
- [44] MOLL, E.; BERGMANN, E. Hard coatings by plasma-assisted PVD technologies: Industrial practice, *Surface and Coatings Technology*. v. 37, Issue 4, p. 483-509, 1989.
- [45] STROHMEIER, B. R., The effects of O₂ plasma treatments on the surface composition and wettability of cold-rolled aluminium foil, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 3238-3245, 1989.
- [46] GRÜN, R., Combination of different plasma assisted process with pulsed dc, *Surface and Coatings Technology*. v. 74-75, p. 598-603, 1995
- [47] KEGEL, B.; SCHMID, H. Low-pressure plasma cleaning of metallic surfaces on industrial scale. *Surface and Coatings Technology*. v. 112, p. 63-66, 1999.
- [48] MAFRA, M., BALEN, J. W., SEEBER, A., DA SILVA SOBRINHO, A. S., CINELLI, M. J., MENDES, L., MALISKA, A. M., SPELLER, C. V., estudo de uma descarga DC para limpeza de superfícies metálicas por plasma, XXVI CBRAVIC, Londrina, 2005.
- [49] CARDOSO, R. P., BELMONTE, T., HENRION, G., SADEGHI, N., Influence of trace oxygen on He(2 ³S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric pressure: behaviour of the time afterglow, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, p. 4178-4185, 2006.

- [50] NOËL, C., DUDAY, D., VERDIER, S., BELMONTE, T., MIGEON H.-N., Surface cleaning of Si substrates covered with organic compounds thin films with atmospheric Ar/N₂ and Ar/O₂ microwave plasma, ITFPC 07 Nancy-France, 2007
- [51] BELMONTE, T., THIEBAUT, J. M., MEZERETTE, D., Role of active species in surface cleaning by an Ar-N₂ atmospheric pressure post-discharge, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 35, p. 1919-1926, 2002.
- [52] EGITTO, F.D., EMMI, F., HORWATH R.S., VUKANOVIC, V., Plasma etching of organic materials. I. Polyimide in O₂-CF₄, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 3, p. 893-904, 1985.
- [53] EGITTO, F.D., Plasma etching and modification of organic polymers, Pure and Appl. Chem., vol. 62, 1699-1708, 1990
- [54] LEONARD, D.; BERTAND, P.; SCHEUER, A.; PRAT, R.; HOMMET, J.; LEMOIGNE, J.; DEVILLE, J.P. J. Adhes. Sci. Technol. v.8, 1994.
- [55] WERTHEIMER, M. R., FOZZA, A.C., HOLLANDER, A., Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation, Nucl. Instrum. Methods Phys Res. Sect. B: Beam Interact Mater Atoms, vol. 151, p. 65-75, 1999.
- [56] FOZZA, A. C., ROCH, J., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., KRUSE, A., HOLLANDER, A., WERTHEIMER, M. R., Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas, Nucl. Instrum. Methods Phys Res. Sect. B: Beam Interact Mater Atoms, vol. 131, p. 205-210, 1997
- [57] CACCIATORE, M., Some fundamental aspects of elementary gas-surface interactions, Pure appl. Chem. v.71, p. 1809-1817, 1999.
- [58] NORMAND, F.; GRANIER, A.; LEPRINCE, P.; MAREC, J.; SHI, M.K.; CLOUET, F. Polymer treatment in the flowing afterglow of an oxygen microwave discharge: Active species profile concentrations and kinetics of the functionalization, Plasma Chemistry and Plasma Processing. v.15, 1995
- [59] CLOUET, F., SHI, M.K., PRAT, R., HOLL, Y., MARIE, P., LÉONARD, D., DE PUYDT, Y., BERTRAND, P., DEWEZ, J.-L., DOREN, A., Multitechnique study of hexatriacontane surfaces modified by argon and oxygen RF plasmas: effect of treatment time and functionalization, and comparison with HDPE, J. of Adhesion Sci. Technol., vol. 8, p. 329-336, 1994
- [60] NORMAND, F.; MAREC, J.; LEPRINCE, P.; GRANIER, A., Surface treatment of polypropylene by oxygen microwave discharge, Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. : Prop. Microstruct. Process. v. 139, 1991.
- [61] SUPIOT, P.; DESSAUX, O.; GOUDMAND, P.; Spectroscopic analysis of nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz; J. Phys. D: Appl. Phys.; vol 28; 1826-1839, 1995.
- [62] SHILLER, M., KULISCH, W.; Plasma properties at transition from remote to direct plasma; Surf. Coat. Tech.; v.98; p.1590-1599; 1998.
- [63] KAPLAN, J.; The preparation and properties of auroral afterglows; Phys. Rev.; vol. 54; p. 176-180; 1938
- [64] PONCIN-EPAILLARD, F.; WANG, W.; AUSSERÉ, D.; SCHARZENBACH, W.; DEROUARD, J.; SADEGHI, N.; Surface modification of hexatriacontane by CF₄ plasmas studied by optical emission threshold ionization mass spectrometries; Eur. Phys.J. Appl. Phys.; vol. 181-191 (1998),
- [65] SOUTO, C.R.O., DUARTE, H.C.; Química da vida; Natal, EDUFN, 2006
- [66] SIGMA-ALDRICH; Fiche de données de sécurité; Sigma-Aldrich chimie S.a.r.l.; St Quentin Fallavier; 2007.

- [67] MINA, F., ASANO, T., MONDIEIG, D., WÜRFLINGER, A., JOSEFIK, C., Thermal and X-ray measurements on n-hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$), *Journal de physique. IV*, vol. 113, p. 35-38, 2004.
- [68] SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**; 5^a ed.; Porto Alegre, Bookman, 2002.
- [69] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**; 6^a ed; LTC, RJ; 2000.
- [70] SLANGER, T. G., BLACK, G., *The Journal of Chemical Physics*, vol.64, p. 3767-3773, 1976.
- [71] SLANGER, T. G., COPELAND, R. A., Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory, *Chemical Reviews*, vol.103, p. 4737-4765, 2003.
- [72] TOUZEAU, M., VIALLE, M., ZELLAGUI, A., GOUSSET, G., LEFEVRE M., PEALAT, M., *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 24 (1991), p. 41-47
- [73] FONTIJN, A.; MEYER, C.; SCHIFF, H.; Absolute Quantum Yield Measurements of the NO-O Reaction and Its Use as a Standard for Chemiluminescent Reactions; *J. Chem. Phys.* Vol 40, p. 64-70, 1964
- [74] CZERWIEC, T.; GAVILLER, J.; BELMONTE, T.; MICHEL, H.; RICARD, A.; Determination of N and O atom density in Ar-N₂-H₂ and Ar-O₂-H₂ flowing microwave post discharges; *J. Phys. III France* 6, p.1205-1212, 1996
- [75] RICARD, A.; MOISAN, M.; MOREAU, S.; *J. Phys. D.*; Détermination de la concentration d'oxygène atomique par titrage avec NO dans une post-décharge en flux, émanant de plasmas de Ar-O₂ et N₂-O₂, utilisée pour la stérilisation; vol 40; p.1203-1212, 2001
- [76] RICARD, A.; MONNA, V.; MOZETIC, M.; Production of O atoms in Ar-O₂ and N₂-O₂ microwave flowing post discharges, *Surf. Coat. Techn.*; vol 174-175, p. 905-908, 2003.
- [77] GUVERICH, A.V.; BORISOV, N.D.; LUKINA, N.A.; SERGEICHEV, K.F.; SYCHOV, I.A.; KOZLOV, S.I.; SMIRNOVA, N.V.; *Physics Letters A*; vol 201; p.234-238; 1995
- [78] GRIGGS, M., Absorption coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, p. 857-859, 1968.
- [79] Service central d'analyses du CNRS, USR-59, Laboratoire d'analyse chimique; CNRS; www.sca.cnrs.fr
- [80] RALCHENKO, YU., KRAMIDA, A.E., READER, J. AND NIST ASD TEAM (2008), **NIST Atomic Spectra Database** (version 3.1.5), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, September 6].
- [81] MEDHEKAR, disponível em <http://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-0828101-135959/unrestricted/medhekar.pdf>
- [82] BELLAMY, L.J. **The Infra-red spectra of complex molecules**, 3rd edn. Chapman and Hall Ltd, 1975.
- [83] McNEAL, R.J.; DURANA, S.C.; Absolute Chemiluminescent Reaction Rates for Emission of the O₂ Herzberg Bands in Oxygen and Oxygen-Inert-Gas Afterglows, *J. Chem. Phys.*, vol. 7; p. 2955-2960; 1969
- [84] SLANGER, T.G., DEGEN, V., The rotationally-resolved oxygen afterglow, 373-474 nm *Planet. Space Sci.* Vol. 34, p.971-977, 1986
- [85] SLANGER, T. G., Generation of O₂($c\ ^1\Sigma_u^-$, $C\ ^3\Delta_u$, $A\ ^3\Sigma_u^+$) from oxygen atom recombination, *J. Chem. Phys.*, vol. 69, p. 4779-4791, 1978
- [86] YOUNG, R.A., SHARPLESS, R.L., Chemiluminescent Reactions Involving Atomic Oxygen and Nitrogen, *J. Chem. Phys.*, vol 39, p. 1071-1102, 1963

- [87] McDADE, I.C.; Laboratory Measurements Required for Upper Atmospheric Remote Sensing of Atomic Oxygen, Atomic Hydrogen and Ozone, *Advances in Space Research*; vol.19; p. 653-661; 1998
- [88] SLANGER, T.G., COPELAND, R.A., Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory, *Chemical Reviews*, vol. 103, p. 4731-4765, 2003
- [89] McDADE, I.C., MURTAGH, D.P., GREER, R.G.H., DICKINSON, P.H.G., WITT, G., STEGMAN, J., LLEWELLYN, E.J., THOMAS, L., JENKINS, D.B., ETON 2: Quenching parameters for the proposed precursors of $O_2(b^1S_g^+)$ and $O(^1S)$ in the terrestrial nightglow, *Planet. Space Sci.* Vol. 34, p. 789-800, 1986
- [90] PANDA, S., ECONOMOU, D.J., Effect of metastable oxygen molecules in high density power-modulated oxygen discharges, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 8323-8333, 2000
- [91] FATEEV, A.A., IVANOV, V.S., PRAVILOV, A.M., SMIRNOVA, L.G., Relative Einstein coefficients and dipole moments of the $O_2(A^3\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v'')$; $c^1\Sigma_u^-, v' \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v''$ transitions measured in oxygen atom recombination accompanied by radiation, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, p. 1351-1367, 1996
- [92] MURTAGH, D. P., MCDADE, I. C., GREER, R. G. H., STEGMAN, WITT, J., LLEWELLYN, G. E. J., An Experimental Investigation of the Altitude Dependence of the $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ Vibrational Populations in the Nightglow, *Planet. Space Sci.*, vol. 34, p. 811-817, 1986
- [93] MELO, S.M.L., TAKAHASHI, H., CLEMESHA, B.R., BATISTA, P.P., SIMONICH, D.M., Atomic Oxygen Concentrations From Rocket Airglow Observations In The Equatorial Region, *J. Atmos. Sol.-Terr. Phy.* Vol. 58, p. 1935-1942, 1996
- [94] WARNATZ, J., GARDINER Jr W.C., **Combustion Chemistry**, pub. Springer-Verlag, NY 1984.
- [95] SHARPLESS, R.L.; JUSINSKI, L.E., SLANGER, T.G., Surface chemistry of metastable oxygen. I. Production and loss of the 4–5 eV states *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 7936-7946, 1989
- [96] PEJAKOVIC, D.A., COPELAND, R.A., SLANGER, T.G., KALOGERAKIS, K.S., Collisional Removal of $O_2(b^1S_g^+, v = 1)$ by $O(^3P)$, *Chem. Phys. Lett.*, vol.403, 372-377, 2005
- [97] SLANGER, T.G., Black, G., Interactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with $O(^3P)$ and O_3 *J. Chem. Phys.*, vol. 70, p. 3434-3438, 1979
- [98] LEFÈVRE, L., BELMONTE, T., MICHEL, H., Modeling of nitrogen atom recombination on Pyrex: Influence of the vibrationally excited N_2 molecules on the loss probability of N *J. Appl. Phys.*, vol. 87, 7497-7507, 2000
- [99] PINHEIRO, M.J., GOUSSET, G., GRANIER, A., FERREIRA, A. M., Plasma Sources Science and Technology, vol.7, p. 524-536, 1998.

Anexo I - Titulação por NO

Esta técnica pode ser compreendida em três etapas, sendo que as duas primeiras são de calibração e a terceira é a medida propriamente dita. A primeira etapa pode ser realizada em misturas de nitrogênio e um gás nobre, ou com nitrogênio puro, onde se acompanha a intensidade da emissão NO_β que é obtida com a adição do NO. O NO é introduzido já na região da pós-descarga para evitar sua interação com outras espécies presentes na região da descarga.

Partindo-se da composição do gás proveniente da descarga apenas, à medida que o fluxo de NO cresce observa-se primeiramente uma elevação da intensidade desta emissão. Isto acontece porque, com esta adição uma reação muito rápida em fase gasosa entre o nitrogênio atômico e o monóxido de nitrogênio começa a ocorrer. Enquanto a concentração de NO é inferior à de N o monóxido de nitrogênio é consumido totalmente pela reação a1:



O nitrogênio atômico excedente reage com o oxigênio atômico assim formado, segundo a reação:



Onde NO(B) é o estado $\text{B}^2\Pi$ do NO excitado, e vai retornar ao seu estado fundamental NO(X), de acordo com a pressão, por uma das reações abaixo:



A evolução da emissão violeta citada na reação a3 é monitorada por uma das cabeças de banda ro-vibracionais do sistema NO_β . Em nosso estudo acompanhou-se a variação da intensidade relativa ao comprimento de onda de 321 nm em função da vazão da mistura Ar-NO.

A partir de um determinado ponto esta intensidade passa a cair com o aumento do fluxo de NO até não ser mais detectada. O que ocorre é que a velocidade da reação a1 é superior à da reação a2. Com isso a formação de NO(B) vai caindo até a extinção da emissão violeta. Esta extinção acontece no momento em que não há mais nitrogênio atômico para reagir com o oxigênio atômico, ou seja, a quantidade de NO introduzida é igual à quantidade de N presente na pós-descarga. Na curva de titulação, apresentada esquematicamente na Figura A1, a esta concentração corresponde o ponto de titulação, para o qual:

$$[\text{NO}] = [\text{N}]_0 = [\text{O}] \quad \text{a5}$$

onde o símbolo [] representa a concentração da espécie nele inscrito, e o índice ₀ faz referência à concentração antes da introdução do NO. A conclusão de igualar a concentração de oxigênio atômico é dada ao fato que neste ponto o oxigênio não é consumido pela reação a2 e que, nesta etapa a dissociação do NO é a única fonte de oxigênio atômico.

Pode-se determinar a concentração de nitrogênio atômico como [74]

$$[\text{N}]_0 = \frac{0,014 \cdot Q(\text{Ar} - 1,4\% \text{NO})}{x_{\text{N}_2} \cdot Q_{\text{total}}} \cdot [\text{N}_2] \quad \text{a6}$$

onde $Q(\text{Ar} - 1,4\% \text{NO})$ é a vazão da mistura Ar-NO no ponto de titulação;

Q_{total} é a vazão total dos gases;

x_{N_2} é a porcentagem de N_2 introduzida na pós-descarga;

$[\text{N}_2]$ é a concentração de N_2 inicialmente introduzida na descarga, dada por:

$$[\text{N}_2] = x_{\text{N}_2} \cdot \frac{P_t}{k \cdot T} \quad \text{a7}$$

onde P_t é a pressão total (em Pascal)

k é a constante de Boltzmann, $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ kg.m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

T é a temperatura absoluta do gás

Na segunda etapa são conservadas as mesmas condições experimentais, mas acompanha-se a intensidade da emissão do estado NO_2^* , também em função do fluxo de NO. Todavia, quando $[\text{NO}] > [\text{N}]$ a reação a1 não consumirá todo o NO. O excedente reage, então, com o oxigênio atômico formado por esta reação segundo:



e o $\text{NO}_2(\text{A})$ relaxa segundo a reação:



ou, de acordo com a pressão, é consumido pela reação:



A relaxação do contínuo do monóxido de nitrogênio, que se estende de 379,5 nm até o infravermelho [74], é então medida em função do teor de NO na mistura. No presente trabalho foi monitorada a evolução da intensidade relativa ao comprimento de onda de 600 nm com a variação do fluxo da mistura Ar-NO. O comportamento desta emissão em função da concentração de NO é bastante linear, e o coeficiente angular desta reta, r_1 , é utilizado como referência para o cálculo da concentração de oxigênio atômico, na terceira etapa do método.

Na intersecção da curva da primeira etapa com a reta da segunda etapa é determinado o ponto de extinção da pós-descarga, ou ponto de titulação.

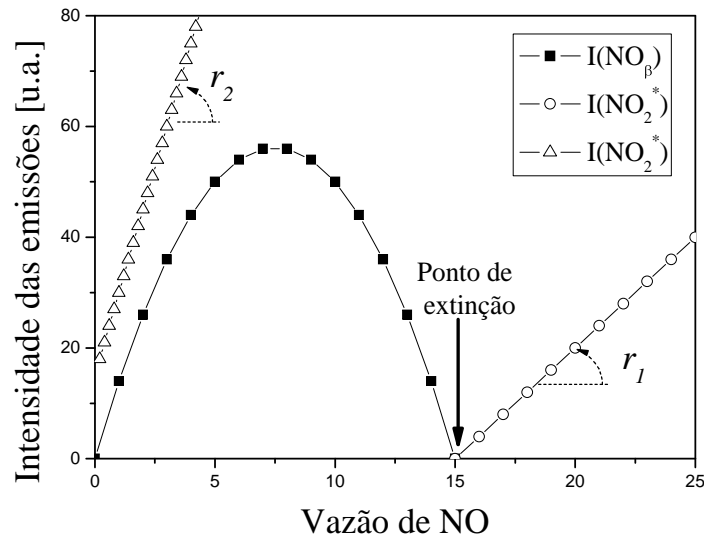


Figura A1 - Representação esquemática de uma curva de titulação

A análise cinética das reações a8, a9 e a10 mostra que [75]:

$$[NO_2^*] = \frac{[O] \cdot [NO] \cdot [M] \cdot k_{11}}{\gamma_r + [M] \cdot k_{13}} \quad \text{a11}$$

onde: k_{11} e k_{13} são, respectivamente, as constantes cinéticas das reações a9 e a10;

e γ_r é a frequência de perda radiativa de NO_2^* .

Segundo Ricard e colaboradores [75], considerando a contribuição de cada espécie M (N_2 , NO e Ar), a reação a11 pode ser simplificada para:

$$I(NO_2^*) = K_{NO_2} \cdot [O] \cdot [NO] \quad \text{a12}$$

onde K_{NO_2} é uma função do comprimento de onda que integra as constantes cinéticas da equação a11

No ponto de extinção, onde vale a igualdade a5, podemos reescrever a equação da reta de intensidade da emissão do NO_2^* em função da concentração de NO, a12, como [74]:

$$I(NO_2^*) = K_{NO_2} \cdot [N]_0 \cdot [NO] \quad \text{a13}$$

cuja derivada é o coeficiente angular r_1 mencionado anteriormente, agora expresso como:

$$r_1 = K_{NO_2} \cdot [N]_0 \quad \text{a14}$$

A terceira etapa é realizada na pós-descarga para qual se deseja conhecer a concentração de oxigênio atômico. O NO é introduzido de maneira crescente, enquanto acompanha-se a evolução da emissão do NO_2^* .

Novamente a evolução da intensidade da emissão com o fluxo de NO é linear, observando-se a reação a12, para a qual a derivada em relação à concentração de NO é:

$$r_2 = K_{NO_2} \cdot [O] \quad \text{a15}$$

Uma vez que as condições de utilização do sistema de espectroscopia óptica mantêm-se inalteradas em todas as etapas pode-se a partir de a14 e a15 escrever:

$$[O] = \frac{r_2}{r_1} \cdot [N]_0 \quad \text{a16}$$

que é a concentração de oxigênio atômico na pós-descarga.

A partir destes resultados, conhecendo-se o fluxo de oxigênio na descarga, pode-se facilmente calcular a taxa de dissociação do oxigênio molecular, dada por:

$$D = \frac{[O]}{2 \cdot [O_2]} \quad \text{a17}$$

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.